

Задача 1.

В органической химии широкое применение находят вещества, меченные как стабильными, так и радиоактивными изотопами различных химических элементов, в особенности, водорода и углерода.

а) Введение изотопной метки в структуру насыщенного углеводорода может привести к возникновению асимметрического атома углерода и появлению оптической активности. Укажите структуры первых членов гомологического ряда алканов, приобретающих оптическую активность при мечении одним из доступных в практике изотопов (^2H , ^3H , ^{13}C , ^{14}C).

б) Укажите также структуры для мечения каждым сочетанием доступных изотопов,

в) Предложите способы синтеза монодейтеробензола, 1-дейтеро-4-тритобензола и гексадейтеробензола в минимальное число стадий из подходящих исходных веществ.

Решение:

При мечении одним изотопом водорода, например, D:



При мечении двумя изотопами водорода:



При мечении одним изотопом углерода, например, ^{13}C :



При мечении двумя изотопами углерода:



При мечении одним изотопом углерода и одним изотопом водорода:



При мечении одним изотопом углерода и двумя изотопами водорода:



то есть ничего нового по сравнению с (2).

При мечении двумя изотопами углерода и одним изотопом водорода:



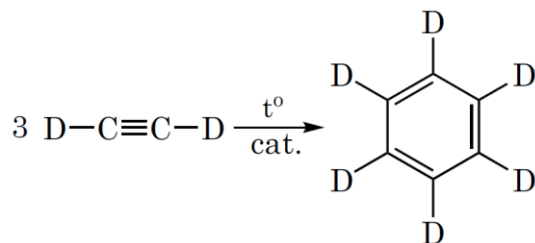
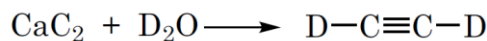
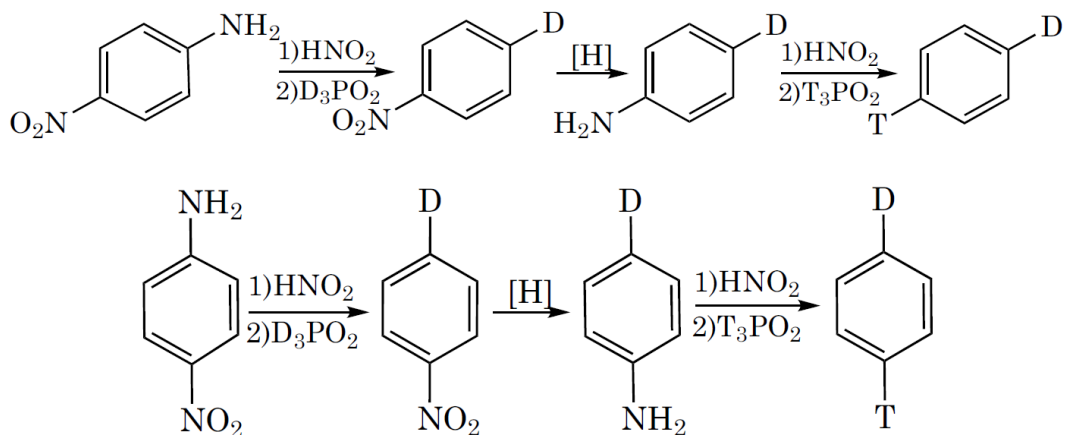
то есть ничего нового по сравнению с (5)

При мечении двумя изотопами углерода и двумя изотопами водорода:

(8);

то есть ничего нового по сравнению с (2).

б) Пути синтеза указанных соединений:



Задача 2.

Раствор 9,21 г свежеприготовленной смеси анилина, фенола, уксусной кислоты и этанола в гексане при реакции с избытком мелкоизмельченного натрия выделяет 1568 мл газа (н. у.). Обработка того же количества исходной смеси бромной водой приводит к образованию 9,91 г осадка. Такое же количество исходной смеси может прореагировать с 17,86 мл 11,2%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,12). Вычислите содержание всех компонентов исходной смеси в процентах по массе.

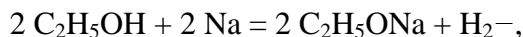
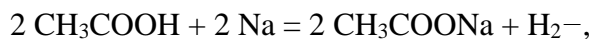
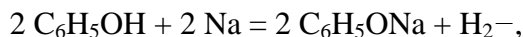
Решение:

Пример перекрестных вычислений – несколько задач на смеси, объединенных в одну.

Пусть в смеси было a моль $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, b моль $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, c моль CH_3COOH и d моль $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Тогда масса исходной смеси, выраженная через мольные величины, равна

$$93,12a + 94,11b + 60,05c + 46,05d = 9,21. \quad (1)$$

С металлическим натрием реагируют фенол, уксусная кислота и этанол:



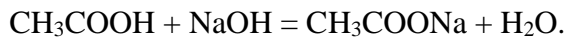
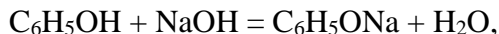
выделяя соответственно $0,5b$, $0,5c$ и $0,5d$ моль водорода. По условию, при реакции с натрием выделилось 1,568 л или 0,07 моль водорода, откуда следует второе алгебраическое уравнение:

$$0,5b + 0,5c + 0,5d = 0,07, \text{ или } b + c + d = 0,14. \quad (2)$$

При действии бромной воды выпали осадки трибромфенола и триброманилина, масса которых, выраженная в мольных величинах, дает третье алгебраическое уравнение:

$$329,8a + 330,8b = 9,90. \quad (3)$$

С водным раствором щелочи реагируют фенол и уксусная кислота:



В реакцию вступило $17,86 \cdot 1,12 \cdot 0,112 = 2,24$ г (0,04 моль) KOH, что дает четвертое алгебраическое уравнение:

$$b + c = 0,04. \quad (4)$$

Решая систему уравнений (1)–(4), получаем $a = 0,02$.

Таким образом, в смеси – 0,941 г анилина (10,2%),

$b = 0,01$ – в смеси 1,862 г фенола (20,2%),

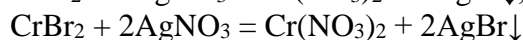
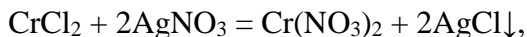
$c = 0,03$ – в смеси 1,801 г уксусной кислоты (19,6%) и

$d = 0,1$ – в смеси 4,60 г этанола (49,9%).

Задача 3.

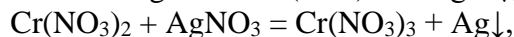
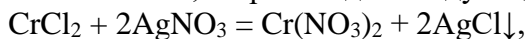
К раствору 13,95 г смеси свежеполученных хлорида и бромида хрома (II) прибавили избыток раствора нитрата серебра. Выпавший осадок имел массу 32,99 г. Определите количественный состав исходной смеси.

Решение. «Очевидные» уравнения:

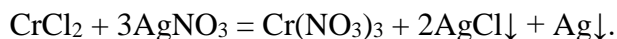


И в результате расчетов получаем отрицательный ответ.

На самом деле нитрат серебра – окислитель, и происходит следующее:



или в сумме



Аналогично



Предположим, что в смеси было x г $CrCl_2$ и $(13,95 - x)$ г $CrBr_2$.

Считаем реакции протекающими количественно:

123 г $CrCl_2$ при реакции образуют 395 г осадка $AgCl$ и Ag ;

x г $CrCl_2$ при реакции образуют $(395/123) \cdot x$ г осадка $AgCl$ и Ag ;

212 г $CrBr_2$ при реакции образуют 484 г осадка $AgBr$ и Ag ;

$(13,95 - x)$ г при реакции образуют $(484/212) \cdot x$ г осадка $AgBr$ и Ag .

Составим уравнение:

$$(395/123) \cdot x + 484/212 \cdot (13,95 - x) = 32,99,$$

откуда $x = 1,23$.

Итак, в смеси было 1,23 г $CrCl_2$ (0,01 моль) и 12,72 г $CrBr_2$ (0,06 моль).

Задача 4.

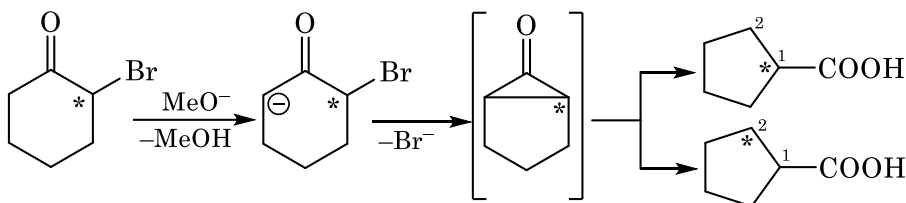
Известно, что 2-бромциклогексанон под действием оснований, например, метилата натрия, образует производные циклопентанкарбоновой кислоты (перегруппировка Фаворского).

а) Где окажется изотопная метка при перегруппировке 2-¹³C-бром-циклогексанона? Предложите механизм реакции.

б) Какие продукты образуются под действием электрического тока на раствор метилбензилкетона в метаноле в присутствии каталитических количеств бромида натрия? Предложите механизм реакции.

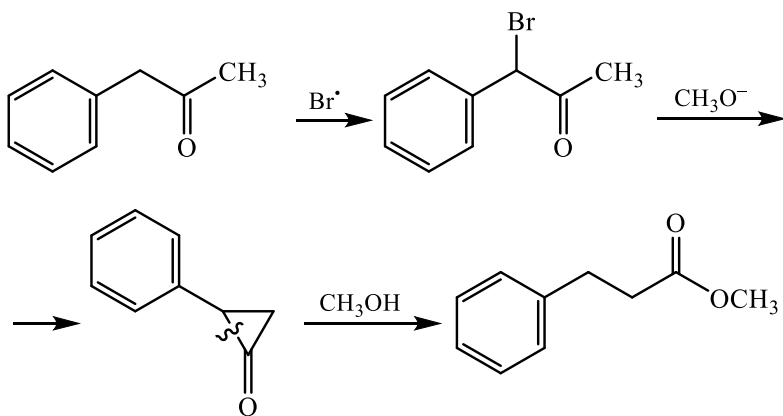
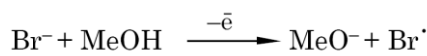
Решение:

а) Механизм перегруппировки Фаворского для меченого соединения:



Очевидно, метка распределяется поровну между положениями 1 и 2 в молекуле продукта.

б) Происходит аналогичная реакция: на аноде окисляется бромид-ион, образующийся атом брома способен галогенировать α - CH_2 -группу кетона, далее, как в предыдущем случае, происходит перегруппировка Фаворского.



Задача 5.

Спектры протонного магнитного резонанса (ПМР) позволяют различить атомы водорода, занимающие неэквивалентные положения в молекуле. Так, например, ПМР спектр *n*-пентана содержит три сигнала: сигнал метильной (CH_3) группы сигнал CH_2 -групп, соседних с метильными группами, и сигнал центральной CH_2 -группы. Какое строение может иметь углеводород с массовой долей углерода 84,375%, в ПМР спектре которого имеется два сигнала?

Сколько различных дибромпроизводных может образоваться при бромировании углеводородов, удовлетворяющих этим условиям?

Решение:

Пусть углеводород - C_xH_y

Тогда: $12x/(12x + y) = 0,84375$.

Отсюда $y/x = 2,222$. Углеводород - алкан, так как иначе это отношение было бы 2 или меньше 2.

Для алкана $y = 2x + 2$;

$(2x + 2)/x = 2,222$. Отсюда $x = 9$.

Теперь нужно выбрать изомеры нонана, удовлетворяющие условию задачи.

При бромировании первого из указанных изомеров возможно образование трех различных дибромпроизводных, а при бромировании второго – четырех.

Задача 6.

В конце прошлого столетия немецкий химик Людвиг Монд обнаружил, что порошкообразный никель реагирует с монооксидом углерода с образованием комплексного соединения тетракарбонила никеля $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, который представляет собой бесцветную легколетучую жидкость. Состав тетракарбонила никеля и аналогичных соединений можно объяснить, используя правило восемнадцати электронов, согласно которому внешняя (валентная) электронная оболочка центрального атома должна иметь конфигурацию $(n-1)d^{10}ns^2np^6$, т. е. устойчивую электронную конфигурацию, присущую атомам благородных газов (Кг, Хе, Rn).

Карбонилы металлов, а также родственные им нитрозилы металлов, составляют интересную группу комплексных соединений с уникальным строением, обладающих высокой реакционной способностью.

1. Примените правило восемнадцати электронов для определения состава и записи формул бинарных карбонилы железа и хрома.

2. Какую формулу можно записать для простейшего нитрозилпроизводного хрома Cr^0 на основании правила об устойчивости электронной оболочки благородного газа?

3. Объясните, почему марганец и кобальт не образуют одноядерных (с одним атомом металла в структуре) карбонильных комплексов типа $[\text{M}(\text{CO})_x]$, а образуют двухъядерные комплексы со связями металл–металл $\text{M}—\text{M}$.

4. Примените правило устойчивости электронной конфигурации атомов благородных газов для определения состава а) молекулы соединения, образующегося из хрома и парообразного бензола. Изобразите структурную формулу этого соединения. б) Какой комплекс образуется при реакции железа (порошкообразного) с циклопентадиеном? Напишите уравнение этой реакции и изобразите структурную формулу полученного соединения.

Решение:

Карбонилы и нитрозилы металлов – комплексные соединения, в которых нейтральные лиганды (молекулы) CO и NO ковалентно связаны с атомом переходного металла.

1. В соответствии с представлениями о природе химической связи в молекуле монооксида углерода имеются неподеленные пары электронов ($:\text{C}=\text{O}:$); пара электронов у атома углерода, более склонного к образованию ковалентных связей, может быть предоставлена для формирования связи по донорно-акцепторному механизму.

Атомы железа и хрома имеют соответственно 8 и 6 валентных электронов. По правилу восемнадцати электронов для заполнения электронной оболочки атома до конфигурации атома благородных газов (криптона) атомам железа и хрома недостает соответственно 10 и 12 электронов. При образовании карбонилы атому железа должны предоставить электронные пары пять молекул монооксида углерода, а атому хрома — шесть молекул CO . Следовательно, карбонилы железа и хрома имеют формулы $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ и $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$.

2. Молекула монооксида азота (лиганд «нитрозил» в комплексных соединениях) имеет три свободных электрона ($:\dot{\text{N}}=\ddot{\text{O}}:$), которые могут участвовать в формировании связей между азотом и металлом. Как уже указано, атом хрома имеет 6 валентных электронов и до устойчивой электронной конфигурации благородных газов ему недостает 12 электронов. Поскольку одна частица NO предоставляет 3 электрона, то для образования связи с атомом хрома потребуется 4 молекулы NO . Тогда формула нитрозила хрома $[\text{Cr}(\text{NO})_4]$.

3. В отличие от никеля, хрома и железа переходные металлы, атомы которых имеют нечетное число валентных электронов, должны образовывать двухъядерные карбонильные комплексы.

Атомы марганца и кобальта имеют соответственно 7 и 9 валентных электронов и до устойчивой электронной конфигурации им не хватает 11 и 9 электронов. Одноядерные комплексные частицы $[\text{M}(\text{CO})_n]$, образующиеся за счет принятия пяти и четырех электронных пар от молекул CO , будут иметь неспаренные электроны. Такие частицы радикального характера взаимодействуют друг с другом с формированием связи металл—металл. В результате образуются димеры — двухъядерные комплексы $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ и $(\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ с завершённой электронной конфигурацией атомов благородных газов.

4. Шесть электронов π -системы бензольного ядра могут участвовать в образовании координационных связей. Атом хрома имеет шесть валентных электронов и для достижения устойчивой 18-электронной конфигурации ему необходимо еще 12 электронов. При взаимодействии хрома с паробразным бензолом две молекулы бензола предоставляют 12 электронов атому хрома, в результате образуется дибензолхром $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$, в котором атом металла располагается между двумя циклическими молекулами бензола.

При взаимодействии железа (порошкообразного) с циклопентадиеном образуется бис(циклопентадиенил)железо (или ферроцен), имеющий также структуру «сэндвичевого» типа:



Ядро циклопентадиенил-аниона, подобное бензолу, имеет шесть π -электронов. При взаимодействии двухзарядного иона железа с циклопентадиенил-анионом 6 валентных электронов от иона железа и 12 электронов от двух анионов C_5H_5^- формируют координационную связь, при этом обеспечивается 18-ти электронная конфигурация.

Пространственное строение комплексов $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$ и $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ можно представить так:

