

### 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 ( $^2\text{H}$ ,  $^3\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$ ).

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:

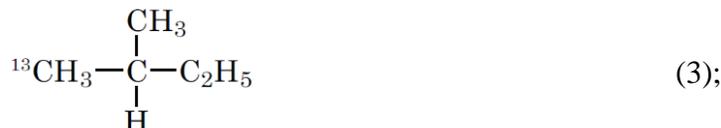
При мечении одним изотопом водорода, например, D:



При мечении двумя изотопами водорода:



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



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:



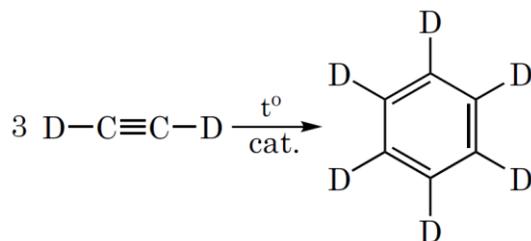
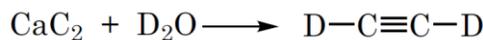
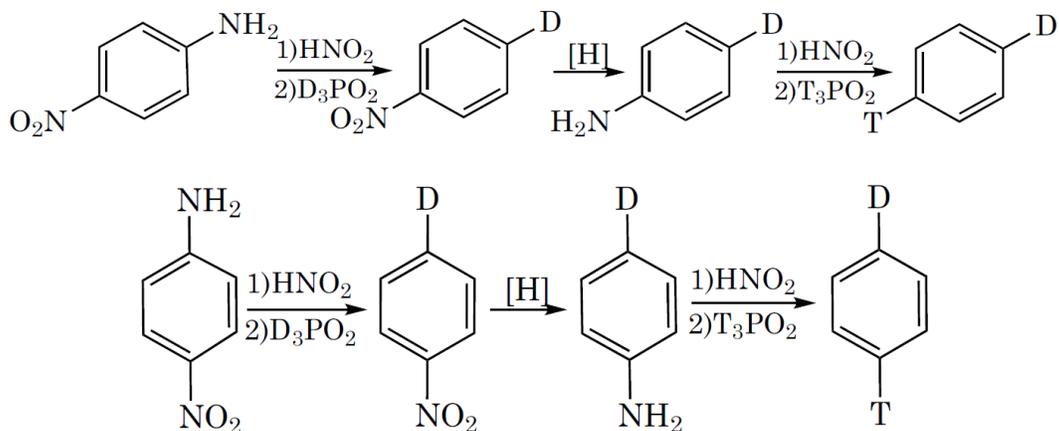
то есть ничего нового по сравнению с (5)

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.

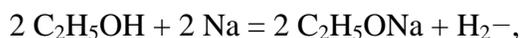
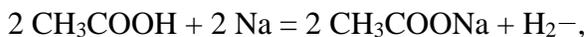
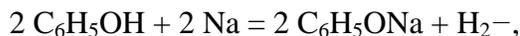
**Решение:**

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  $\text{CH}_3\text{COOH}$  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:



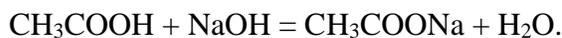
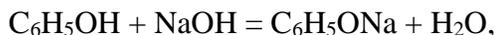
выделяя соответственно  $0,5b$ ,  $0,5c$  и  $0,5d$  моль водорода. По условию, при реакции с натрием выделилось 1,568 л или 0,07 моль водорода, откуда следует второе алгебраическое уравнение:

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

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%),

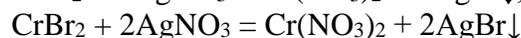
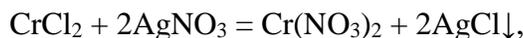
$c = 0,03$  – в смеси 1,801 г уксусной кислоты (19,6%) и

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

### Задача 3.

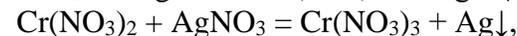
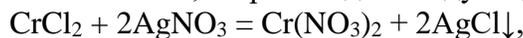
К раствору 13,95 г смеси свежеполученных хлорида и бромида хрома (II) прибавили избыток раствора нитрата серебра. Выпавший осадок имел массу 32,99 г. Определите количественный состав исходной смеси.

**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.

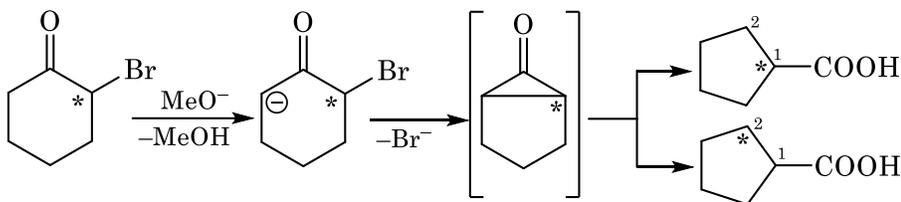
Известно, что 2-бромциклогексанон под действием оснований, например, метилата натрия, образует производные циклопентанкарбоновой кислоты (перегруппировка Фаворского).

а) Где окажется изотопная метка при перегруппировке 2-<sup>13</sup>C-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.

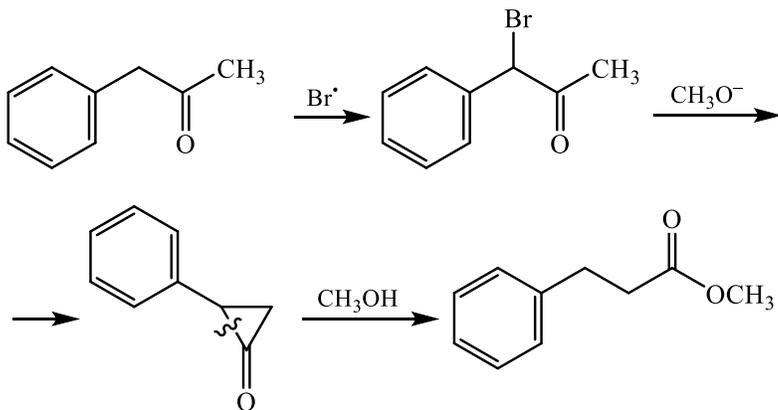
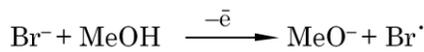
**Решение:**

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  $\alpha$ - $\text{CH}_2$ -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 ( $\text{CH}_3$ ) группы сигнал  $\text{CH}_2$ -групп, соседних с метильными группами, и сигнал центральной  $\text{CH}_2$ -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 -  $\text{C}_x\text{H}_y$

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  $\text{Cr}^0$  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)  $\text{CO}$  и  $\text{NO}$  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  $\text{CO}$ . 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  $\text{NO}$  предоставляет 3 электрона, то для образования связи с атомом хрома потребуется 4 молекулы  $\text{NO}$ . 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  $\text{CO}$ , 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  $\pi$ -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 цикlopентадиеном образуется бис(циклопентадиенил)железо (или ферроцен), имеющий также структуру «сэндвичевого» типа:



Ядро цикlopентадиенил-аниона, подобное бензолу, имеет шесть  $\pi$ -электронов. При взаимодействии двухзарядного иона железа с цикlopентадиенил-анионом 6 валентных электронов от иона железа и 12 электронов от двух анионов  $\text{C}_5\text{H}_5^-$  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:

