

6. В то время как реакции реактивов Гриньярас карбонильными соединениями протекают предсказуемо, их реакции с нитроаренами дают весьма неожиданные результаты. Так, если провести реакцию бутилмагнийбромида с нитробензолом в тетрагидрофуране при  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а по окончании реакции осторожно обработать реакционную смесь соляной кислотой, то можно выделить два изомерных продукта  $\text{X}^1$  и  $\text{X}^2$ . Они представляют собой бесцветные кристаллические вещества, которые при плавлении приобретают интенсивную окраску, а при кристаллизации снова становятся бесцветными. Выход  $\text{X}^1$  составляет 42%, а  $\text{X}^2$  – 22%. Химический анализ показал, что содержание азота в продуктах реакции составляет 8.58% (по массе). Оба продукта  $\text{X}^1$  и  $\text{X}^2$  легко реагируют с разнообразными окислителями и восстановителями. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  продукта  $\text{X}^1$  наблюдается 4 сигнала в области ароматических протонов, а для  $\text{X}^2$  – только 2.

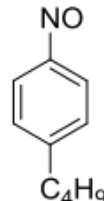
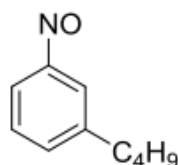
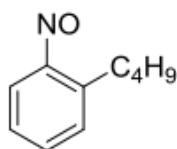
- 1) Какие продукты ( $\text{X}^1$ ) и ( $\text{X}^2$ ) были получены в ходе эксперимента?
- 2) Какой цвет приобретают  $\text{X}^1$  и  $\text{X}^2$  при плавлении? Почему это происходит?
- 3) Почему продукта  $\text{X}^1$  в ходе реакции образуется примерно в два раза больше, чем  $\text{X}^2$ ?
- 4) Теоретически можно было бы ожидать образования еще одного изомерного продукта  $\text{X}^3$ , однако он не наблюдался. Каковы, по Вашему мнению, причины отсутствия  $\text{X}^3$  среди продуктов реакции?

1. Зная массовую долю азота, можно легко вычислить молярную массу ( $X^1$ ) и ( $X^2$ ) (предполагая, что в продуктах реакции сохраняется один атом азота):

$$M(X) = \frac{M(N)}{\omega(N)} = \frac{14,01}{0,0858} = 163,3.$$

Можно предположить, что продукты реакции содержат 10 атомов углерода (6 из нитробензола и 4 из реактива Гриньяра). Тогда  $10C + 1N$  дают молярную массу  $120 + 14 = 134$  г/моль. До 163 не хватает 29. Это комбинация  $16 + 13$  ( $1O + 13H$ ). Вероятнее всего формулу продуктов можно представить как  $(C_4H_9)(C_6H_4)(N)(O)$ . Обратимое изменение окраски вещества при плавлении характерно для нитрозосоединений. Отсюда можно сделать вывод, что ( $X^1$ ) и ( $X^2$ ) имеют общую формулу  $(C_4H_9)(C_6H_4)(NO)$ .

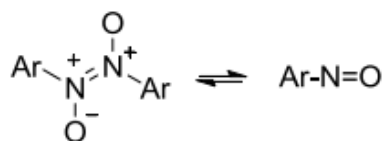
Можно написать формулы трех возможных изомеров:



*o*-Бутилнитрозобензол    *m*-Бутилнитрозобензол    *n*-Бутилнитрозобензол

Очевидно,  $X^2$  – это *para*-изомер, так как в его спектре ЯМР  $^1H$  только 2 сигнала в области ароматических протонов. *Орто*- и *мета*-изомеры дают по 4 таких сигнала, однако выбор между ними можно сделать, учитывая что при ароматическом замещении обычно факторы, направляющие процесс в *o*- и *n*-положения (независимо от конкретного механизма), действуют одинаково. Тогда  $X^1$  – это *орто*-изомер.

2. В кристаллическом виде нитрозосоединения обычно существуют в виде димеров, которые диссоциируют при плавлении:



Димерные нитрозосоединения – бесцветные, а мономерные обладают сине-зеленым цветом.

3. Соотношение количества полученных в ходе синтеза  $X^1$  и  $X^2$  примерно равно 2:1, т.е. соответствует соотношению количества *орто*- и *пара*-положений в нитробензоле. Отсюда можно сделать вывод, что нитрогруппа практически не оказывает стерического влияния на протекание реакции.

4. Третий изомер ( $X^3$ ) должен был бы представлять собой *мета*-изомер. Однако его отсутствие среди продуктов реакции говорит о том, что сильный *-M*-эффект нитрогруппы активирует только *орто*- и *пара*-положения в нитробензоле. Такое влияние характерно для тех случаев, когда реакция протекает по механизму нуклеофильного присоединения. Используемая литература: G. Bartoli, *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 109-115.

#### Рекомендации к оцениванию:

1.	Вычисление молярной массы $X$ – 1 балл	1 балл
2.	Обоснование присутствия в продуктах NO-группы – 2 балла	2 балла
3.	Определение брутто-формулы изомеров $X$ – 1 балл	1 балл
4.	Выбор структур $X^1$ и $X^2$ по 1 баллу	2 балла
5.	Цвет мономерных нитрозоаренов – 1 балл	1 балла
6.	За обоснование статистического соотношения $X^1$ и $X^2$ – 1 балл	1 балл
7.	За ориентацию в <i>орто</i> - и <i>пара</i> -положение в нуклеофильных процессах – 2 балла	2 балла
<b>ИТОГО:</b>		<b>10 баллов</b>