

Муниципальное бюджетное образовательное  
учреждение «Школа №21»

## **Научно-исследовательская работа**

**Великий химик Кристофер Кельк Ингольд**

Работу подготовил:  
*ученик 10Б класса*  
*Кондрашов Кирилл Олегович*  
Научный руководитель:  
*Корзан Галина Олеговна*  
*учитель английского языка*

Рязань, 2025

## Оглавление

стр. 1 — введение

**стр. 2 - 5 — Глава 1. Биография великого химика Кристофера Келька Ингольда**

*стр. 2 - Биография Кристофера Келька Ингольда (1.1.)*

**стр. 6 - 17 — Глава 2. Работы и открытия Кристофера Келька Ингольда**

*стр. 6 - Правило Кана — Ингольда — Прелога (2.1.)*

*стр. 8 - Работы по электрофильному ароматическому замещению (2.2)*

*стр. 10 - Работы, посвящённые нуклеофильному алифатическому замещению (2.3)*

*стр. 13 - Изучение перегруппировок (2.4)*

*стр. 15 - Спектроскопические исследования (2.5)*

*стр. 16 - Работы, посвящённые электрофильному алифатическому замещению (2.6)*

*стр. 16 - Итоги работы великого химика (2.7)*

стр. 18 — заключение

стр. 19 — список используемых источников

# Введение

## **Актуальность темы**

Кристофер Кельк Ингольд является великим английским химиком, работы которого используются и по сей день.

## **Цели исследования**

Цель этой работы — это обобщение известных фактов об Кристофере Кельке Ингольде с целью больше узнать об этом великом человеке, об его работах, как и где они используются

## **Задачи исследования**

Основная задача этой работы — узнать больше об жизни и работах Кристофера Келька Ингольда, об его открытиях, об его работах, и как его исследования в целом повлияли на мир.

## **Гипотеза**

Предположим, что работы Кристофера Келька Ингольда сегодня используются на заводах для производства определённых веществ.

# Глава 1. Биография великого химика Кристофера Келька Ингольда

## 1. Биография Кристофера Келька Ингольда



*Рисунок 1.1.1 — Кристофер Кельк Ингольд*

Кристофер Кельк Ингольд родился 28 октября 1893 года в Лондоне, в семье Вильяма Келька Ингольда и Гарриет Уолкер Ньюкомб в лондонском районе Форест Гейт. В связи с плохим здоровьем его отца семья переехала в Шанклин на остров Уайт, когда мальчик был ещё младенцем. Отец, Вильям Кельк Ингольд, умер когда Кристоферу было всего 5 лет, а его сестре Дорис 2 года. Кристофер закончил престижную школу в Сандауне и продолжил обучение в Университетском колледже Хартли в Саутгемптоне (ныне Саутгемптонский университет); там в октябре 1913 он получил степень бакалавра. В школе и колледже физика ему давалась легче, нежели химия; но в Саутгемптоне во времена его учёбы физика преподавалась очень однообразно и скучно, тогда как химия у профессора Д. Р. Бойда подавалась очень живо, как развивающийся и увлекательный предмет, и Ингольд решил взяться за химию. Мало известно о его увлечениях в школе или университете, однако он говорил, что мог бы лучше сдать свои выпускные экзамены, если бы не посвящал так много времени игре в шахматы в клубе.

Затем Ингольд перебрался в Лондонский Империял Колледж для совместных исследований с профессором Дж. Ф. Торпом, членом Королевского общества,

провел 2 года как химик-исследователь в Кассель Цианид Компани в Глазго, но вернулся в Империял Колледж в качестве лектора по органической химии в 1920 году. В 1923 Ингольд женился на Эдите Хильде Ашервуд, работавшей с ним в Империял Колледже. В 1920 году Ингольд выпустил серию статей по органической химии, обеспечившую ему докторскую степень Лондонского Университета в 1921 году. В 1924 году Ингольд переехал в Лидс и занял пост заведующего кафедрой в Университете Лидса, на котором он сменил профессора Дж. Б. Коха, члена Королевского Общества.

В характере Ингольда решительность сочеталась с элементами безрассудства. Известно, что в Imperial College он имел проблемы с цилиндром, наполненным хлором, у которого заело клапан: к счастью, все закончилось без сильного поражения легких. А в Лидсе, регистрируя спектры ультрафиолетового поглощения бензилфторида, он заработал ретинит: ему не позволялось читать или писать 2 или 3 месяца. Он работал очень усердно и никогда не щадил себя; когда он увлекся волновой механикой, он так упорно изучал её, что за 3 месяца сбавил в весе. У него было своеобразное желание в каждую статью вставить необычное слово (*adumbrate, concatenation, conspectus, dichotomy*); а также причудливое стремление заполнить месячный выпуск *Journal of Chemical Society* целым набором статей; он обладал чувством юмора, чего стоит его «алфавитная экспериментальная часть» [A — apparatus, B — bulb, C — condenser, D...] в статье, которая прошла и рецензентов, и редакторов. Последнее его появление на публике состоялось в роли председателя Международного оргкомитета IV симпозиума по органической химии серы в Венеции, в июле 1970-го, где он выглядел ослабевшим, но, тем не менее, не упускал из внимания каждодневные вопросы конференции.

В Лидсе, будучи молодым и полным энтузиазма человеком в возрасте 31 года, Ингольд первым делом тратил деньги на реактивы и оборудование, предоставляя заботы о финансировании исследований университету. В University College London, во время финансовых трудностей, он обнаружил, что такая схема не работает, и быстро стал умелым администратором; его работа, говорил он скромно, заключалась в предоставлении материалов и оборудования, в которых нуждались его сотрудники. Новый химический факультет в Лондонском университетском колледже был назван его именем — это было достойным отражением уважения и любви к Ингольду; печально, что он был не в состоянии прийти на официальное открытие факультета 25 сентября 1970 года. В Imperial College, Ингольд был дружелюбен и целеустремлен, всем помогал, но тем не менее, был достаточно замкнут; неизвестно интересовался ли он

искусством, музыкой, театром или литературой. В Лидсе он стал ещё дружелюбнее, стал ещё внимательнее к коллегам, стал более общительным; взялся за крикет и писательство; увлекся наблюдением за птицами и начал заниматься скалолазанием.

В 1930 Ингольд вернулся в Лондон, став профессором химии в [Университетском колледже](#), на факультете, возглавляемом профессором Ф. Г. Донном, а впоследствии профессором Р. Робинсоном. Химический факультет Университетского колледжа стал для Ингольда духовным домом на всю оставшуюся жизнь, и когда в 1937 Доннан ушел на пенсию, Ингольд занял его место директора лабораторий. На протяжении [Второй Мировой Войны](#) в 1939-1944, Ингольд возглавлял Химический факультет во время эвакуации Университетского Колледжа в Аберистуите. Факультет переезжал из Лондона дважды, первый раз в 1939 в спешке и с небольшим набором оборудования, и несколько месяцев спустя была предпринята попытка вернуться, но в связи с периодическими воздушными бомбардировками Лондона его эвакуировали снова, уже с большим количеством важного оборудования, которое позволяло проводить необходимые для национальных целей работы. В 1944 факультет вернулся в Университетский Колледж Лондона, где Ингольд продолжал свою деятельность в качестве директора лабораторий до ухода на пенсию в 1961; с этого времени он продолжал принимать активное участие в жизни факультета как заслуженный профессор и специальный лектор. За этот почти сорокалетний период работы в Университетском Колледже Лондона Ингольдом был внесен огромный вклад в теоретические основы и концепции, систематику и терминологию органической химии, который глубоко повлиял на развитие органической химии в целом. Большая часть этой работы была проделана совместно с Э. Д. Хьюзом (впоследствии профессором), который сотрудничал с Ингольдом в различных сферах в Университетском Колледже Лондона с 1930 по 1963 г. Результаты, полученные в этот период, представлены в монументальной книге Ингольда «Структура и механизмы в органической химии», второе издание которой содержало 1266 страниц и около 2150 ссылок и было опубликовано в 1969. Работа Ингольда в Университетском Колледже Лондона не ограничивалась органической химией. Он сделал три работы по молекулярной спектроскопии (описывающие основное и первое возбужденное состояние бензола, а также первое возбужденное состояние ацетилен), и каждый раз двигался в новом направлении, которые впоследствии были развиты профессиональными спектроскопистами. Также он вторгся на территорию неорганической химии, описав механизм и стереохимию

замещения лиганда в октаэдрическом атоме, что положило начало новому направлению исследований. За его огромный вклад в теоретические основы и концепции, систематику и терминологию органической химии, который глубоко повлиял на развитие органической химии в целом, ему установили Мемориальную доску в память.



*Рисунок 1.1.2 - Мемориальная доска в честь Кристофера Келька Ингольда*

В Лондоне интерес Ингольда к коллегам усилился, он перестал быть «не от мира сего»; увлекся автомобилями, старался сохранять свои увлечения: продолжал наблюдать птиц, занимался скалолазанием; начал путешествовать за границу. После войны, хотя он был занят восстановлением своей исследовательской школы, которая имела международную репутацию, он находил время нанести несколько образовательных визитов в Испанию и Францию, и в конце концов стал великим путешественником, который посетил большинство стран мира за исключением Китая, Индии и Южной Африки. Он стал опытным альпинистом и совершил восхождения в Северном Уэльсе и во французских Альпах, в том числе восхождение с Бунтоном и К. У. Ингольдом на Монблан и Chamoni Aiguilles. В 1962 он посетил Университет Ибадана в Нигерии, где он оказал произвел огромное впечатление на студентов всего за два месяца, и впервые увлекся рыбалкой. Когда Ингольд посещал Vanderbilt University в штате Теннесси в 1964 году, он ездил в Акапулько (Мексика), а затем далеко на север по побережью Тихого океана, чтобы посмотреть на мексиканский птиц. В 1971, в возрасте 71, он пробовал водные лыжи в Канаде, правда, без особого успеха.

Сэр Кристофер Ингольд умер 8 декабря 1970, в возрасте 77 лет, в городке Эджвар, Великобритания.

## Глава 2. Работы и открытия Кристофера Келька Ингольда

### 1. Правило Кана — Ингольда — Прелога

Поскольку пользоваться D-L-номенклатурой, не установив направление ориентации проекционной формулы, нельзя и поскольку многие соединения содержат более одного асимметрического углерода, в 1956 г. Р. С. Каном, Д. К. Ингольдом и В. Прелогом была разработана R-S-система обозначений пространственной конфигурации соединений, в которой R обозначает правый (rectus), а S - левый (sinister). (Заметим, что R и S -это также инициалы Кана.)

Пространственную конфигурацию заместителей около каждого асимметрического атома углерода обозначают в соответствии со следующими правилами:

1. Отмечают атомный номер каждого из атомов, непосредственно присоединенных к рассматриваемому асимметрическому атому углерода.
2. Располагают эти атомы в порядке убывания атомного номера.
3. Если заместителями у асимметрического атома углерода являются два атома с одним и тем же атомным номером (например, два других атома углерода), принимают во внимание атомный номер заместителей у этих присоединенных атомов. Атом с заместителем, имеющим более высокий атомный номер, помещают перед атомом, заместитель которого имеет меньший атомный номер. Порядок старшинства часто встречающихся заместителей у асимметрического углерода следующий: I, Br, Cl, SH, OH, NO<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, COOR, COOH, CHO, CR<sub>2</sub>OH, CHOH, CH<sub>2</sub>OH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>R, CH<sub>3</sub>, H. Атомы, связанные двойной и тройной связями, считают соответственно дважды или трижды.

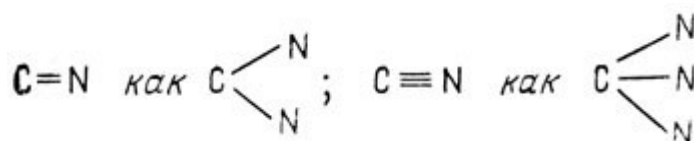


Рисунок 2.1.1 — примеры двойных и тройных связей

4. Располагают асимметрический атом углерода так, чтобы атом, обладающий самым низким атомным номером (чаще всего H), смотрел в сторону, противоположную глазу наблюдателя, В двумерной проекции нижнее положение эквивалентно положению сзади в трехмерной модели.



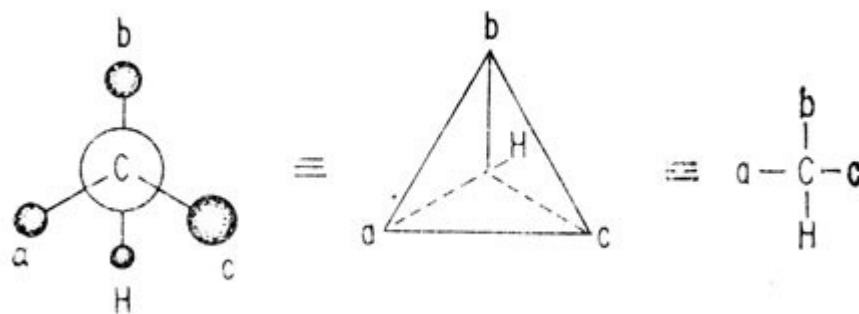


Рисунок 2.1.2 — расположение водорода в разных проекциях

Заметим, что любую пару фишеровских двумерных проекций можно поменять местами или изменить положение трех заместителей и при этом истинная пространственная структура не изменится. Например, положение H, OH и CH<sub>2</sub>OH в проекции Фишера для D(+)-глицеринового альдегида можно изобразить по-разному.

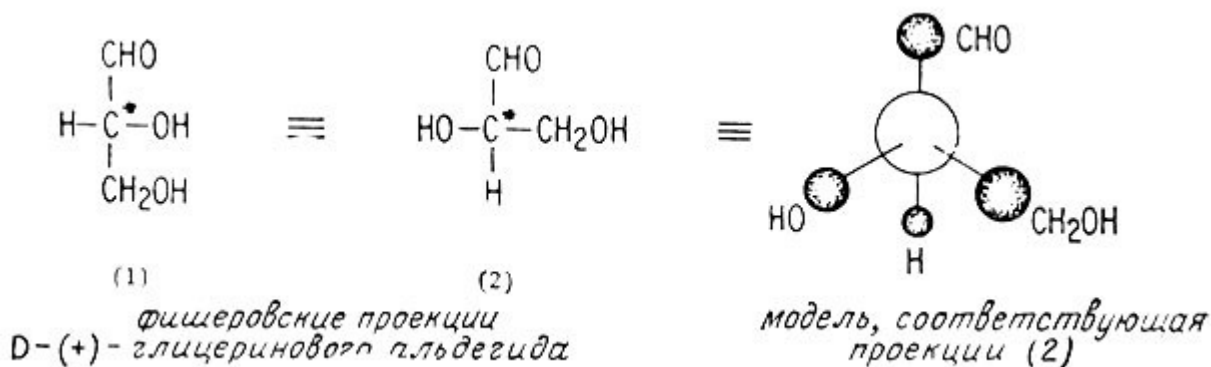


Рисунок 2.1.3 — расположение групп H, OH и CH<sub>2</sub>OH в проекции Фишера

5. Рассматривают три заместителя, расположенные спереди от асимметрического углеродного атома. (Напомним, что атом, имеющий самый низкий атомный номер, находится позади асимметрического атома углерода.) Определяют, как расположены атомы в порядке убывания атомного номера - по часовой стрелке (правая конфигурация R) или против часовой стрелки (левая конфигурация S). Например, в глицериновом альдегиде порядок заместителей, присоединенных к асимметрическому атому углерода, в соответствии с приведенными выше правилами будет OH, CHO, CH<sub>2</sub>OH и H. Для того чтобы определить, каким будет асимметрический углерод, - R или S, расположим молекулу так, чтобы атом H находился внизу в двумерной формуле или позади асимметрического атома углерода в трехмерной формуле.

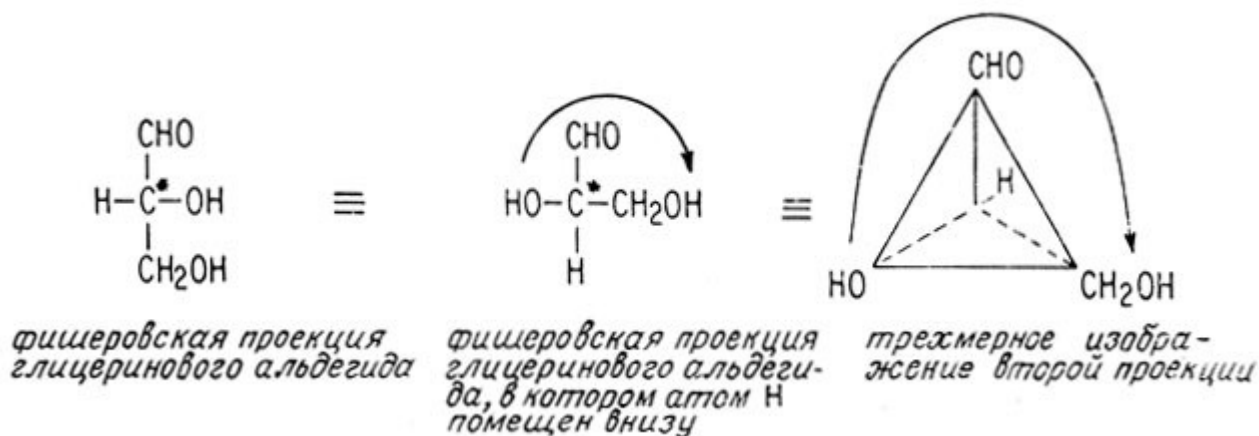


Рисунок 2.1.4 — определение асимметричного атома углерода

Для того чтобы перейти от заместителя с более высоким атомным номером ОН к заместителю, атомный номер которого ниже  $-\text{CH}_2\text{OH}$  (не считая заместителя, расположенного сзади асимметрического центра), нужно двигаться по часовой стрелке. Поэтому асимметрический атом углерода глициринового альдегида обозначают R и соединение в этой системе называют R-глицириновым альдегидом.

## 2. Работы по электрофильному ароматическому замещению

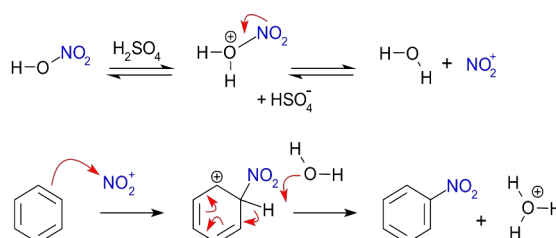
В Лидсе Ингольд работал над изучением механизма электрофильного ароматического замещения. Анализ теории переменного сродства, провозглашенной в 1902 Флуркеймом и теории переменных полярностей, выдвинутой в 1924 Лапвортом и Робинсоном, привел к работе по изучению эффектов в ароматическом замещении определенных групп  $[-\text{NO}$ ,  $-\text{CH}(\text{OMe})=\text{CH}_2$ ], для которых теории предсказывали противоположные результаты: пара-замещение для нитрозо-группы и мета-замещение для альфа-метоксивиниловой группы. В ходе эксперимента было показано, что обе группы являются пара-направляющими. Развитие теории о переменных полярностях Робинсоном в 1925, который предполагал, что отрицательные ключевые атомы путём образования ониевых солей могут вести себя как положительные ключевые атомы, было показано несостоятельным с помощью сравнения эффектов бензиловых спиртов и бензиламинов.

Затем работы Ингольда переключились на изучение механизма нитрования ароматических соединений, в частности бензола. Внимание Ингольда направилось в сторону изучения кинетики и механизма ароматического нитрования. В 1903 Эулер предположил, что реально

реагирующей частицей является ион  $\text{NO}_2^+$ , но доказал это Ингольд только в 1946 году. Нитрование ароматических соединений смесью азотной и серной кислот подчиняется кинетике второго порядка,  $k_2 \sim [\text{ArH}][\text{HNO}_3]$ . Измеряемая скорость реакции должна соответствовать скорости образования нитрующей частицы из азотной кислоты; такой частицей может служить только нитрониевый катион, который был найден и охарактеризован криоскопически и спектроскопически в [азотной кислоте](#) и в смеси её с серной, хлорной и другими очень сильными кислотами. В результате, Ингольд показал, что ароматическое нитрование — это бимолекулярное электрофильное замещение ( $\text{SE}_2$ ), включающее плоское переходное состояние. Также было показано, что ароматическое хлорирование частицей  $\text{Cl}^+$  также протекает по  $\text{SE}_2$  механизму.

В дальнейшем, Ингольд показал, что исключения из нитрования ионом нитрония возникают в реакциях с высокоактивными субстратами, например, производными [фенола](#) или [анилина](#), когда система содержит азотистую кислоту, и когда доступность иона нитрония сильно ограничена из-за добавления какого-нибудь основания, например, воды, так, что активной частицей становится ион нитрозония  $\text{NO}^+$  или димер диоксида азота. В такой реакции молекула субстрата превращается в нитрозо-соединение, впоследствии окисляемое азотной кислотой до нитро-соединения.

Работы по изучению ароматического С-нитрования естественным образом привели к изучению кинетики и механизма N-нитрования,  $\text{R}_2\text{NH} \rightarrow \text{R}_2\text{N}\cdot\text{NO}_2$  и O-нитрования,  $\text{ROH} \rightarrow \text{RO}\cdot\text{NO}_2$ . Изучение показало, что реакционной частицей в этих реакциях также является [ион](#) нитрония. Как уже упоминалось выше, работы над ароматическим нитрованием включали изучение [кинетики](#) ароматического [нитрозирования](#), то есть N-[нитрозирования](#), образование нитрозо-аминов и диазотирование. Ингольд показал, что в разбавленных водных растворах кислоты активной частицей является [оксид азота \(III\)](#), а не ион нитрозония в свободном виде, как считалось раньше.



*Рисунок 2.2.1 — Сверху: пара-замещение для нитрозо-группы, снизу: механизм нитрирования бензола*

### 3. Работы, посвящённые нуклеофильному алифатическому замещению

С 1930 года Ингольд взялся за изучение механизмов алифатического замещения и элиминирования. Результатом работ стали четыре ныне классических механизма — SN1, SN2, E1, E2 и ряд других, употребляющихся реже. Исследования, посвящённые изучению этих превращений начались в [Лидсе](#), когда Ингольд разлагал [четвертичные аммониевые соли](#). Результатом его работы стало постулирование того, что реакция протекает как бимолекулярное элиминирование E2, с возможным частично механизмом мономолекулярного элиминирования E1.

После этого Ингольд описал механизм SN1 и обнаружил при изучении продуктов как функции от концентрации, что проходят реакции конкурирующего SN2 замещения. Кинетические исследования подтвердили участие механизмов E2, SN2 и SN1, а также продемонстрировали существование четвёртого механизма E1. Систематическое исследование алифатического замещения в серии статей по механизму замещения у насыщенного атома углерода привело к выводу, что эти реакции образуют отдельную семью с четырьмя типами распределения и соответствующими эффектами растворителей, а также раскрыло конкурирующее действие механизма SN2, мономолекулярного замещения SN1 и процесса элиминирования E1, ведущего к образованию олефинов.

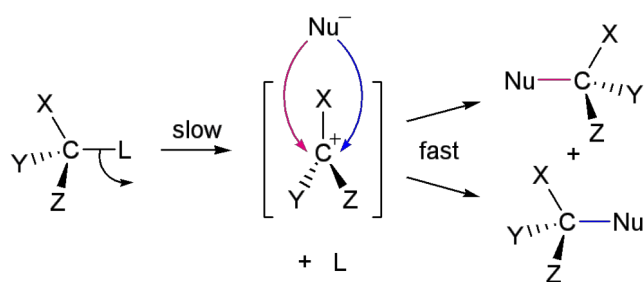


Рисунок 2.3.1 — Механизм SN1

Ингольд изучал двойственную региоселективность элиминирования по отношению к разным субстратам. Было установлено, что дихотомия Гофмана-Зайцева применима только к ониевым катионам и алкилгалидам, которые содержат незамещённые, насыщенные алкильные группировки, таким образом [правило Гофмана](#) преобладает в тех реакциях E2, в которых уходящая группа Y ионная и это связано с понижением скорости соответствующей

теоретически предсказанной стадии, наоборот, [правило Зайцева](#) преобладает в E2 реакциях в которых уходящая группа не ионная, во всех реакциях E1 элиминирования, и это связано с возрастанием скорости соответствующей теоретически ожидаемой стадии. В E1 реакциях нет стерических требований, так как исходное цис- или транс- расположение уходящих групп [H и Y] теряется на стадии образования карбониевого иона, в E2 элиминировании уходящие группы должны находиться в транс- положении относительно друг друга. Пространственные эффекты также были исследованы в реакциях элиминирования изомерных бензил гексахлоридов.

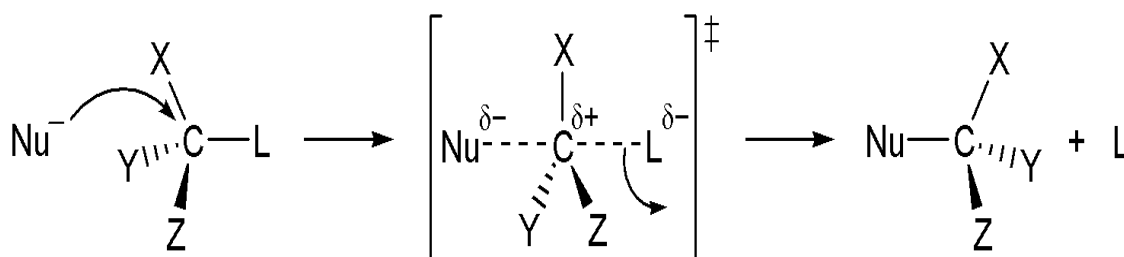


Рисунок 2.3.2 — механизм SN2

Затем Ингольд в сотрудничестве с Хьюзом взялся за изучение непосредственно нуклеофильного замещения и показал, что существует два принципиально разных обособленных механизма нуклеофильного замещения SN1 и SN2, и третий, гипотетический механизм, SNi. Механизм SN2 характеризуется кинетикой второго порядка  $k_2 \sim [RY][X]$ , инверсией конфигурации и стерическим замедлением, обращение конфигурации происходит из-за линейного переходного состояния, [рацемизация](#) отсутствует, так как изменение валентности происходит синхронно, а стерическое замедление может присутствовать из-за молекулярного скопления в переходном состоянии. Характеристиками SN1 являются первый порядок реакции  $k_1 \sim [RY]$ , рацемизация из-за sp<sup>2</sup>-тригональной геометрии карбониевого иона, перегруппировки карбониевого иона R<sup>+</sup>, также здесь может присутствовать стерическое ускорение в связи с понижением молекулярной плотности в переходном состоянии.

Третий механизм SNi включает в себя внутренний четырёхцентровой обмен и был предложен для описания реакций [спиртов](#) с тионилгалогенидами в [эфирах](#) или [диоксане](#), которые приводят к галогенидам с сохранением конфигурации, впоследствии другими учёными было показано, что переходное состояние в этом механизме должно иметь полярный характер.

Кроме того, Ингольд показал, что полярные эффекты в субстрате имеют значение на кинетику процесса только в реакциях SN2 типа; для данного R-Y в одних и тех же условиях (концентрация, температура, растворитель) скорость замещения уменьшается с уменьшением нуклеофильной силы X до тех пор, пока скорость SN2 реакции не сравняется со скоростью SN1 реакции, после чего реакция идет по SN1 механизму независимо от присутствия реагента X. Полярные эффекты в уходящей группе Y влияют как на SN2, так и на SN1 механизмы примерно одинаково, так как склонность Y отщепляться вместе с электронной парой — фактор, общий для обоих процессов.

Было обнаружено, что эффект растворителя на скорости SN2 и SN1 реакций зависит от типа полярности переходного состояния; были изучены четырёхзарядные типы для SN2 реакций и двухзарядные для SN1 реакций; после чего были изучены все виды переходных состояний и предсказан эффект растворителя на скорость реакций. Кроме того, эффект растворителя на соотношение продуктов реакции также привлекался к изучению, чтобы различить SN2 и SN1 механизмы, так как в первом случае скорость процесса и скорость образования продуктов одинакова, в то время как во втором она определяется гетеролизом R-Y, и продукты получаются в результате конкуренции нуклеофилов за карбониевый ион R<sup>+</sup>.

Ингольд изучал катализ нуклеофильного замещения и открыл, что замещение по механизму SN1 катализируется диполями молекул растворителя, особенно электрофильными ионами Ag<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, HgCl<sup>+</sup>, которые соединяются с уходящей группой Y. Изучение кинетики реакций алкилгалогенидов с гидроксидом серебра, карбонатом серебра и ацетатом серебра в гидроксильных растворителях показало, что определяющая скорость стадия включает участие и алкилгалогенида, и иона Ag<sup>+</sup>, и что гетеролиз происходит медленно на поверхности гидроксида серебра или образующегося галогенида серебра, что последовательность скоростей реакции остается такой же: Me < Et < iPr << tBu, что реакция приводит к рацемизации, и что образуются продукты перегруппировок иона R<sup>+</sup>.

Изучение стерических эффектов в реакциях SN2 и SN1 внесло большой вклад в понимание подобных процессов в органической химии в целом. Было сделано различие между стерическим торможением и стерическим ускорением, классический пример — реакция неопентил бромидом с этокси ионом (SN2) и сольволиз три-третбутилкарбинилхлорида в водном этаноле (SN1). Позже, изучение шести из девяти возможных реакций галогенид-ионов с

алкилгалогенидами (SN2) привело к дальнейшему разъяснению стерического торможения.

Ингольд изучал также несольватические (SN1) реакции в [диоксиде серы](#), [нитрометане](#) и в бензоле; в последнем случае для объяснения результатов ему пришлось привлечь теорию столкновений.

Ингольд определил стереохимию процессов SN2 и SN1. Это явилось наиболее наглядным и эффектным достижением работ по нуклеофильному алифатическому замещению — была разрешена загадка Вальденовского обращения и Вальденовского сохранения конфигурации. Загадка появилась в 1895 году, когда Вальден обнаружил, что оптически активное вещество может быть превращено различными путями в энантиомер этого же соединения, и в 1897-м разработал полный цикл превращений; любой подобный цикл должен содержать два Вальденовских обращения и два Вальденовских сохранения. В 1907 [Эмиль Фишер](#) описал открытие Вальдена как наиболее поразительное наблюдение в области оптической активности со времен исходной фундаментальной работы [Пастера](#) в 1848 году; примеры продолжали накапливаться и Вальден перечислил более 20 циклов в своей книге *Optische Umkehrerscheinungen* в 1919. Загадка Вальденовского обращения существовала, несмотря на усилия ученых, 40 лет. Проблему разрешил Ингольд в 1937 году, используя (i) простое предположение, что только реакции, идущие с разрывом связи при асимметрическом центре, могут привести к инверсии, (ii) доказательство Хьюса с коллегами, что каждый индивидуальный акт SN2 замещения приводит к обращению конфигурации, (iii) доказательство, что в присутствии групп подходящей полярности и стереохимии, напр., карбоксилатной группы, присоединенной к атому углерода, при котором идет замещение, SN1 реакция идет с полным сохранением конфигурации, вне зависимости от того, катализируется реакция ионами серебра или нет. Инверсия стала такой универсальной составляющей замещения, что о его наличии стало можно судить (хотя и нельзя сказать точно, на какой стадии оно происходит) путём введения последовательности обращений с чередованием сохранения и обращения конфигурации; и убедиться, что такое замещение включает в себя удовлетворительное число кинетических условий.

## 4. Изучение перегруппировок

Ингольд начал интересоваться насыщенными молекулярными перегруппировками в Imperial College, где он опубликовал статью о механизме

пинакон-пинаколиновых и Вагнера-Меервейна перегруппировок. Интерес сохранился и в Лидсе и даже распространился на другие перегруппировки. В Лондоне, Вагнеровские перегруппировки наблюдались при Гофмановском разложении, то есть были напрямую связаны с нуклеофильным замещением (SN1), элиминированием (E1); это привело к созданию теории «соседей» и ускоряющему эффекту соседа. Старые и новые идеи о насыщенных перегруппировках составили тему первого президентского послания Ингольда [1953] химическому обществу.

Превращение [гидразобензола](#) в [бензидин](#) под действием кислот было открыто в Royal College of Science А. Гофманом; этот факт, по-видимому, способствовал тому, что Ингольд внес основной вклад в изучение бензидиновой перегруппировки, в ходе которой, по всей видимости, гидразо-соединения как бы выворачивают себя наизнанку без разрыва целостности структуры. В 1933 Ингольд доказал, что перегруппировка представляет собой внутримолекулярный процесс, так как, когда два разных гидразобензола перегруппировывались в одном [растворе](#), сочетания не происходило; Ингольд открыл, что перегруппировка может происходить по двум различным независимым каталитическим механизмам, первый имеет второй порядок скорости по кислоте [двухпротонный механизм], а другой — первый порядок по кислоте [однопротонный механизм], оба полностью специфичны по иону водорода, оба проявляют сходные [солевые эффекты](#) и эффекты полярного растворителя; методом кинетического изотопного эффекта на ароматических атомах дейтерия было показано, что в обоих каталитических механизмах два замещения ароматических атомов водорода происходит после прохождения через полярные переходные состояния, и что эти замещения последовательны. В ходе коллективного обсуждения были сформулированы правила для определения скорости и ориентации перегруппировки, а также проведена рационализация кинетических явлений и правил в терминах теории полярно-связанных переходных состояний.



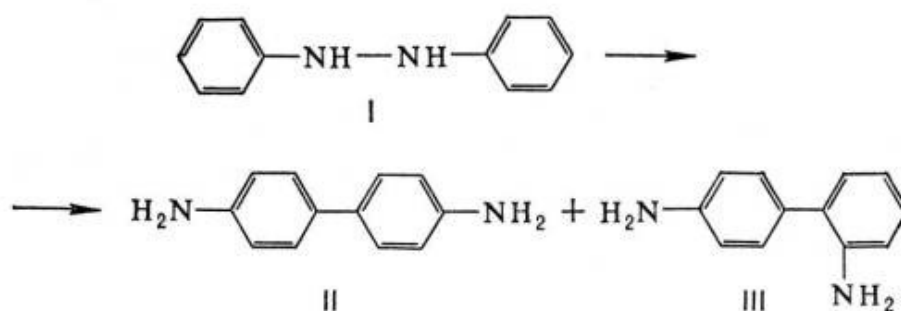


Рисунок 2.4.1 — бензидиновая перегруппировка

## 5. Спектроскопические исследования

Интерес Ингольда к структуре [бензола](#) упоминался выше; в 1934 электролитически была получена [дейтерированная вода](#), и вскоре, став коммерчески доступной, стала использоваться для введения дейтерия в молекулу бензола. Таким образом началось первое вторжение Ингольда в молекулярную спектроскопию — на основное состояние бензола — в то время, когда спектроскопия была противником утверждения, что бензол обладает правильной гексагональной [симметрией](#). Эта работа впервые использовала принцип, что изотопы изменяют частоты колебаний без изменения силового поля, который был использован на различных дейтеробензолах, чтобы найти всесторонний набор частот, остающихся невидимыми из-за симметрии обычного бензола, и таким образом, чтобы определить молекулярную симметрию бензола и количественные геометрические и механические характеристики.

Второе вторжение Ингольда в молекулярную спектроскопию касалось первого возбужденного состояния бензола; оно было мотивировано мыслью о том, что поляризуемость основных молекулярных состояний подразумевает учёт возбужденных состояний, и таким образом, увеличение знания о возбужденных состояниях в чистом виде должно привести к лучшему пониманию влияния поляризуемости на химические реакции. Он использовал изотопный принцип и опубликовал в 1948 набор из двенадцати статей, приведших к первому количественному разъяснению геометрических и механических характеристик полиатомных возбужденных молекул. Следом, была рассмотрена и симметрия второго возбужденного ([синглетного](#)) состояния бензола.

Третье вторжение Ингольда в молекулярную спектроскопию связано с первым возбужденным состоянием [ацетилена](#); это стало первым случаем, когда

обнаружили такое сильное изменение формы — от линейной к изогнутой. Сtereoхимически измененное первое возбужденное состояние было охарактеризовано количественно. Эта тематика стала темой второго президентского послания Ингольда химическому обществу в 1954. Впоследствии, многочисленные полиатомные ультрафиолетовые спектры, которые оставались непроанализированными, были переизучены на предмет возможного изменения формы, и сегодня известно больше десятка хорошо изученных случаев такого рода.

## **6. Работы, посвящённые электрофильному алифатическому замещению**

В 1958 Ингольд получил *втор*-бутилртуть бромид ( $\text{MeEtC}^*\text{H—HgBr}$ ) [ $*$  = асимметрический центр], что дало старт серии статей, посвящённых изучению механизма электрофильного замещения при насыщенном атоме углерода. Было предсказано, что должны существовать три и только три стехиометрически разные электрофильные ртуть-замещающие реакции, из которых известна была только двух-алкильная реакция. Также было предсказано, что должно быть три механизма электрофильного алифатического замещения. Ингольду удалось показать, что двух-алкильная реакция обмена кинетически является реакцией второго порядка и идет с полным сохранением конфигурации. Были открыты предсказанные одно- и трех-алкильные обменные реакции; их существование было показано путём двойной маркировки, используя оптически активные и радиоактивные галогениды ртути, а также по форме кинетических кривых, так как обе реакции идут по  $\text{SE}_2$  механизму с количественным сохранением конфигурации. Дальнейшее изучение одно-алкильных реакций позволило найти и разделить два каталитических процесса, подразумевающие один и два аниона соответственно; впервые наблюдался механизм  $\text{SE}_i$ , было показано, что этот механизм полностью сохраняет конфигурацию. Наконец, изучение кинетики обменной реакции 4-пиридиометилртуть солей с радиоактивными галогенидами с анионным катализом в воде позволило открыть одновременное существование  $\text{SE}_2$  и  $\text{SE}_1$  механизмов — это последняя работа Ингольда.

## **7. Итоги работы великого химика**

Ингольд внес огромный вклад в теоретические основы и концепции, систематику и терминологию органической химии. Итоги этой огромной работы были изложены в фундаментальном труде Ингольда «Структура и механизмы в органической химии» (1969 год). Результаты изучения механизмов

реакций и электронной структуры органических соединений, послужили отправной точкой для введения в органическую химию таких понятий как нуклеофил, электрофил, индуктивный и мезомерный эффекты. Ингольд ввел в химию концепты SN1, SN2, E1, и E2 механизмов, предсказал и открыл механизмы гидролиза сложных эфиров карбоновых кислот. Кроме того, он один из соавторов правил последовательности (старшинства) Кана — Ингольда — Прелога.

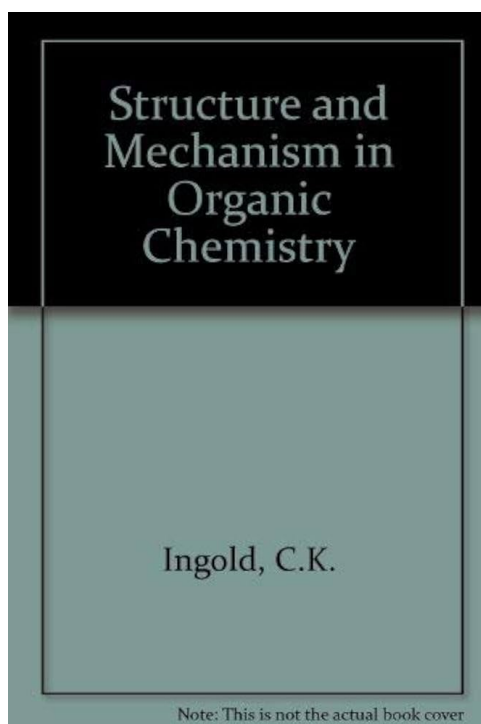


Рисунок 2.7.1 - Труд Ингольда «Структура и механизмы в органической химии»

Ингольд также занимался молекулярной спектроскопией бензола и ацетилена и даже зашел на территорию неорганической химии, описав механизм и стереохимию замещения лиганда в октаэдрическом атоме, что положило начало новому направлению исследований.

## Заключение

В заключении можно сказать, что Ингольд действительно великий химик. Его работы так или иначе коснулись все сферы органической химии, он был одним из соавторов правил последовательности (старшинства) Кана — Ингольда — Прелога. Его работы по темам электрофильного ароматического замещения, нуклеофильного алифатического замещения, изучению перегруппировок, спектроскопическому исследованию, электрофильному алифатическому замещению актуальны и по сей день, что подтверждает гипотезу, и используются, например, непосредственно в самой химии (механизмы SN1, SN2, SNi), или в производстве нитробензола, который, в свою очередь, идет в производство взрывчатых веществ и как компоненты ракетных топлив или в качестве душистых или фиксирующих запахов веществ, в том числе — искусственных [мускусов](#).

## Список используемых источников

<https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%98%D0%BD%D0%B3%D0%BE%D0%BB%D1%8C%D0%B4,%D0%9A%D1%80%D0%B8%D1%81%D1%82%D0%BE%D1%84%D0%B5%D1%80%D0%9A%D0%B5%D0%BB%D1%8C%D0%BA> (Wikipedia - Ингольд, Кристофер Кельк)

<https://bigenc.ru/c/ingold-kristofer-kelk-abb843> (Большая Российская Энциклопедия - Инголд Кристофер Келк)

<https://www.physchem.chimfak.sfedu.ru/Source/History/Persones/Ingold.html> (Кафедра физхимии РГУ - ИНГОЛЬД (Ingold), Кристофер)

[https://vk.com/wall603447102\\_250](https://vk.com/wall603447102_250) (Вконтакте — День в химии)

<http://biologylib.ru/books/item/f00/s00/z0000022/st093.shtml> (БиологияЛиб - Система обозначений Кана-Ингольда-Прелога (R-S-номенклатура)

<http://neftianka.ru/teoretiki-i-praktiki-okonchanie/> (Нефтянка — Теоретики и практики (окончание))