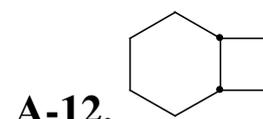
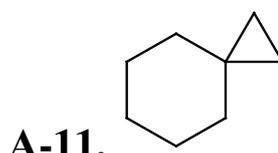
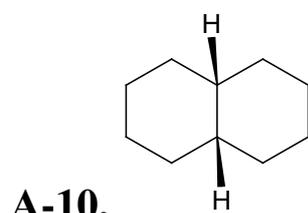
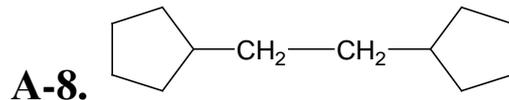
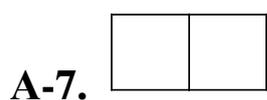
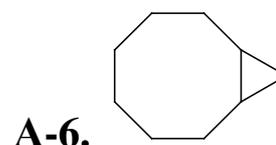
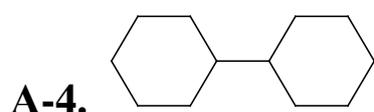
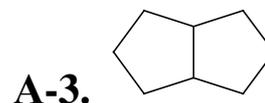
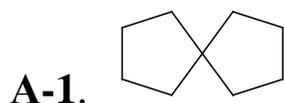


АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Раздел А. Номенклатура и способы получения

Назовите алициклическое соединение. Предложите способ его получения из нециклических соединений.



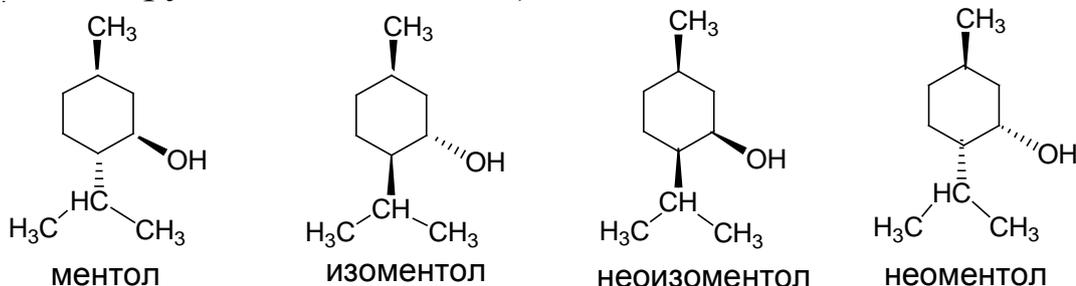
Раздел Б. Структура и стереохимия алициклических соединений

Б-1. Изобразите структуры всех возможных циклических углеводородов общей формулы C_6H_{12} . Определите среди них наиболее стабильный и наименее стабильный углеводород (ответ поясните).

Укажите, какие из соединений могут быть расщеплены на оптические антиподы. Приведите формулы оптических антиподов.

Б-2. Приведите возможные кресловидные конформации *цис*- и *транс*-изомеров 1,2-, 1,3- и 1,4-диэтилциклогексанов. Дайте оценку относительной стабильности конформеров в каждом случае (ответ поясните). Укажите, какие из соединений могут быть расщеплены на оптические антиподы. Приведите формулы оптических антиподов.

Б-3. Приведите кресловидные конформации ментола, изоментола, неоментола и неоизоментола. Сравните их стабильность. Укажите наиболее стабильный и наименее стабильный диастереомеры (примечание: конформационные энергии заместителей в замещенных циклогексанах составляют для CH_3 -группы 7,1; для *изо*- C_3H_7 -группы 9,0; для OH -группы 2,2 кДж/моль).



Каждый из диастереомеров может быть расщеплен на оптические антиподы. Приведите формулы оптических антиподов для ментола и изоментола.

Б-4. Изобразите возможные кресловидные конформации *цис*- и *транс*-изомеров 1-метил-3-изопропилциклогексана. Сравните их стабильность. Укажите наиболее стабильный и наименее стабильный конформеры (ответ поясните). Сколько стереоизомеров, обладающих оптической активностью, может иметь 1-метил-3-изопропилциклогексан? Приведите формулы оптических антиподов.

Б-5. Изобразите кресловидную конформацию 1,2-дибромциклогексана. Идентична ли она своему зеркальному изображению? Почему *цис*-1,2-дибромциклогексан нельзя разделить на оптические антиподы? Можно ли разделить на оптические антиподы *транс*-1,2-дибромциклогексан, *цис*- и *транс*-1,3-дибромциклогексаны, *цис*- и *транс*-1,4-дибромциклогексаны? Приведите формулы энантиомеров и диастереомеров.

Б-6. Изобразите возможные кресловидные конформации *цис*- и *транс*-изомеров 2-третбутил- и 3-третбутилциклогексанолов. Дайте оценку стабильности конформеров (ответ поясните). Укажите сколько стереоизомеров, обладающих оптической активностью, могут иметь 2-третбутил- и 3-третбутилциклогексанолы. Приведите формулы энантиомеров.

Б-7. Декалол-1 (1-гидроксидекагидронафталин) существует в виде четырех диастереомеров. Изобразите их формулы, принимая во внимание то, что декалин (декагидронафталин), построен из двух циклогексановых колец, находящихся в форме кресла. Дайте оценку стабильности диастереомеров (ответ поясните). Для декалола-1 возможна не только диастереомерия, но и энантиомерия. Сколько стереоизомеров, обладающих оптической активностью, может иметь декалол-1?

Б-8. Шестиатомный циклический спирт 1,2,3,4,5,6-гексагидроксициклогексан, называемый инозитом, может существовать в виде восьми диастереомеров. Приведите их формулы, укажите наиболее стабильные стереоизомеры. Один из стереоизомеров инозита может быть расщеплен на оптические антиподы. Определите этот диастереомер, изобразите формулы оптических антиподов.

Б-9. Для 1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексана возможны восемь диастереомеров. Приведите их формулы, укажите наиболее стабильные и наименее стабильные стереоизомеры из восьми стереоизомеров (относительно стабильны только пять). Какой из стереоизомеров может быть расщеплен на оптические антиподы? Приведите формулы оптических антиподов.

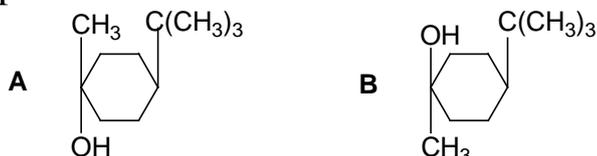
Б-10. Принимая во внимание то, что декалин (декагидронафталин), построен из двух циклогексановых колец, находящихся в форме кресла, изобразите формулы четырех возможных диастереомеров декалола-2 (2-гидроксидекагидронафталина) и дайте оценку их относительной стабильности. Для декалола-2 возможна не только диастереомерия, но и энантиомерия. Сколько стереоизомеров, обладающих оптической активностью, может иметь декалол-2?

Б-11. При изучении 1,2,4,5-тетраметилциклогексана было установлено, что при температуре 300°C в термодинамическом равновесии находятся пять диастереоизомеров (не конформеров!) в соотношении 53,2 : 35,1 : 9,3 : 0,5. Приведите формулы диастереомеров. Укажите наиболее стабильный и наименее стабильный из них (ответ поясните). Какие из диастереомеров могут быть расщеплены на оптические антиподы? Приведите формулы оптических антиподов.

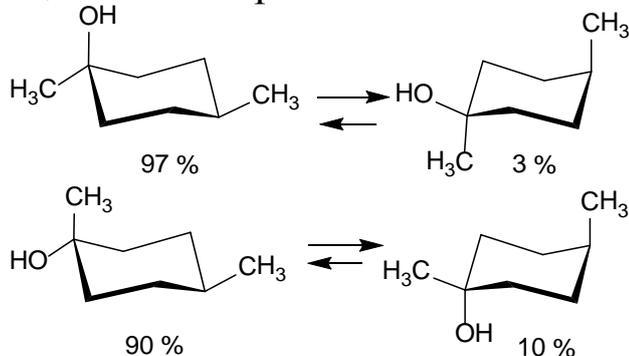
Б-12. Изобразите возможные кресловидные конформации *цис*- и *транс*-изомеров 3-метил-1-третбутилциклогексана и 4-метил-1-третбутилциклогексана. Дайте оценку относительной стабильности конформеров в каждом случае (ответ поясните). Сколько стереоизомеров, обладающих оптической активностью, могут иметь 3-метил-1-третбутилциклогексан и 4-метил-1-третбутилциклогексан? Приведите формулы энантиомеров.

Б-13. Объясните, почему для полной *цис*-конфигурации гексаметилциклогексана возможна только одна конформация? Изобразите ее.

Б-14. Сколько конформаций существует у соединений **A** и **B**? Изобразите их.

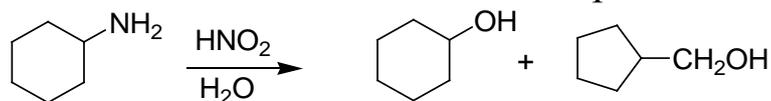


Б-15. Объясните соотношение конформационных изомеров в равновесной смеси. Какой из заместителей обладает большей конформационной энергией?



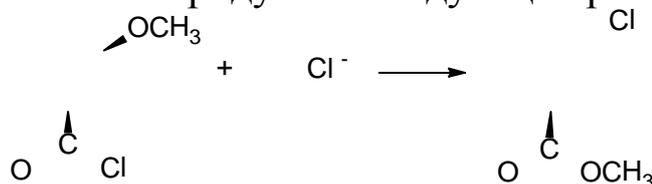
Раздел В. Механизмы реакций алициклических соединений

В-1. Циклогексиламин при обработке азотистой кислотой превращается в смесь циклогексанола и гидроксиметилциклопентана.



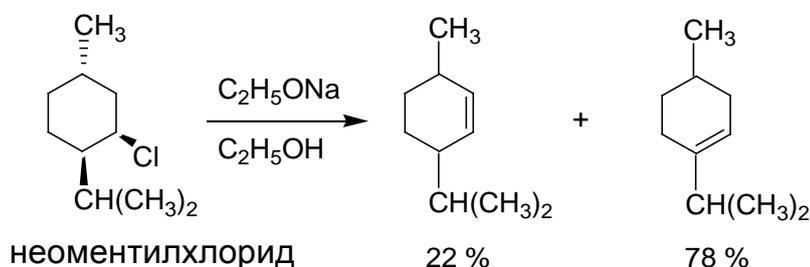
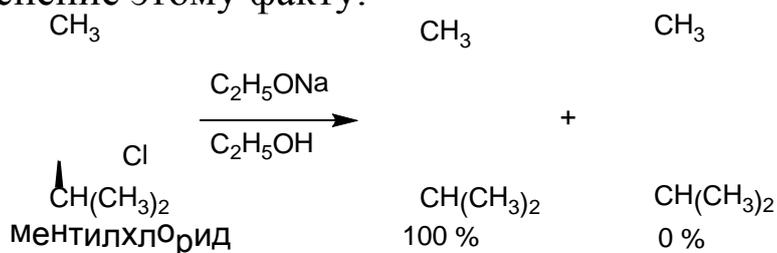
Рассмотрите механизм реакции. Ответьте, какая конформация циклогексиламина (с экваториальной или аксиальной аминогруппой) благоприятна для протекания реакции сужения цикла.

В-2. Предложите механизм, который объяснял бы структуру и стереохимию продуктов следующей реакции:

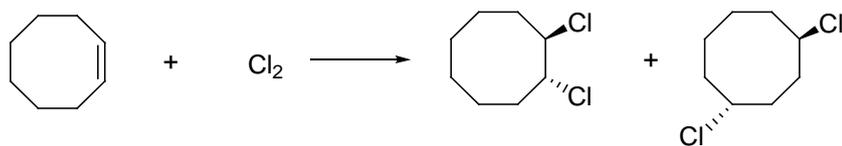


В-3. Объясните, почему приведенных ниже реакциях элиминирования выходы изомерных циклоалкенов различны.

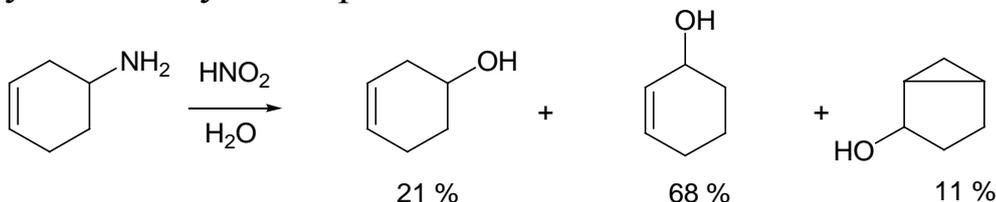
Дегидрогалогенирование ментилхлорида, приводящее к образованию только одного циклоалкена, протекает много медленнее, чем дегидрогалогенирование неоментилхлорида. Дайте объяснение этому факту.



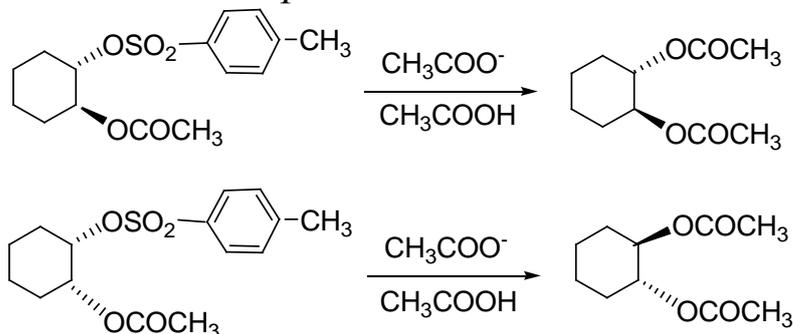
В-4. Предложите механизм, который объяснял бы структуру и стереохимию продуктов следующей реакции:



В-5. Предложите механизм, который объяснял бы структуру продуктов следующей реакции:



В-6. При изучении сольволиза (в уксусной кислоте при 100°C) *цис*- и *транс*-изомеров 2-ацетоксициклогексил-*n*-толуолсульфоната установлено, что *транс*-изомер в 670 раз реагирует быстрее, чем *цис*-изомер, при этом в случае *транс*-изомера реакция сольволиза идет с сохранением конфигурации, а в случае *цис*-изомера - с обращением конфигурации. Установлено также, что при сольволизе оптически активного *транс*-ацетоксициклогексил-*n*-толуолсульфоната получается рацемический *транс*-диацетат.

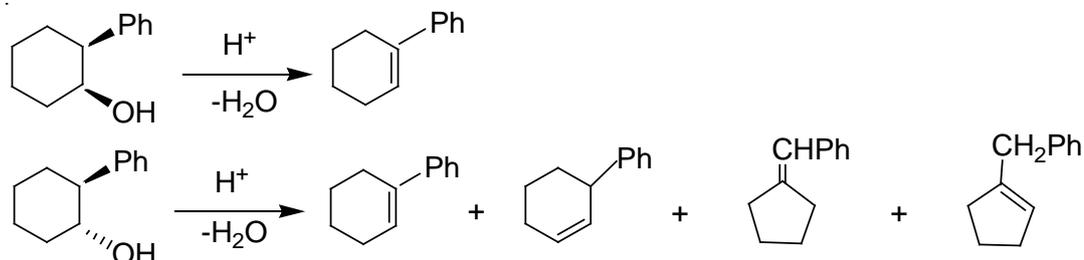


Предложите механизм реакций сольволиза и дайте объяснение указанным выше фактам.

В-7. Основываясь на представлениях о механизме реакций присоединения, определите структуру и стереохимию продуктов следующих реакций:

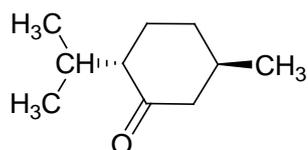
- присоединение брома к 1,2-диметилциклогексену;
- действие на 1,2-диметилциклогексен щелочного раствора перманганата калия;
- эпоксидование 1,2-диметилциклогексена надбензойной кислотой с последующим размыканием эпоксидного цикла подкисленной водой.

В-8. Дегидратация *цис*-2-фенилциклогексанола под действием кислоты протекает сравнительно легко и приводит к 1-фенилциклогексанолу как основному продукту реакции (выход около 90 %). *Транс*-изомер при дегидратации образует 1-фенилциклогексен (21 %), 3-фенилциклогексен (9 %) и около 50 % смеси 1-бензилиденциклопентана и 1-бензилциклопентена.



Объясните различия в поведении *цис*- и *транс*-2-фенилциклогексанолов. Предложите пути образования указанных выше продуктов реакции.

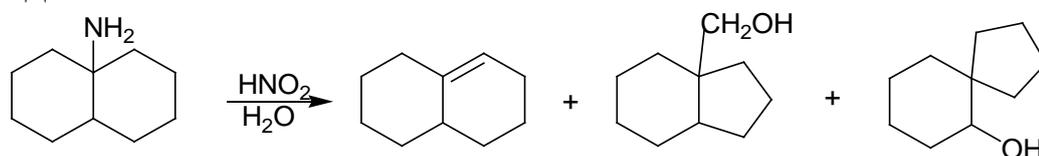
В-9. В циклическом кетоне (-)-ментоне алкильные группы расположены в *транс*-положении относительно плоскости кольца.



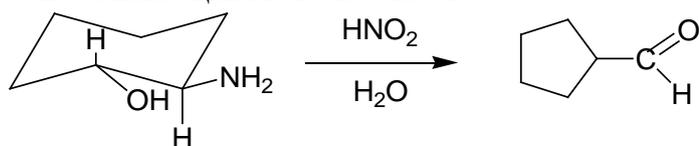
Восстановление кетогруппы (-)-ментона приводит к получению двух циклических спиртов: (-)-ментола и (+)-неоментола. Реакции этих двух спиртов существенно различаются: (+)-неоментол под действием муравьиной кислоты дегидратируется в ментен, тогда как (-)-ментол при обработке муравьиной кислотой образует формиат.

Уточните структуру (-)-ментола и (+)-неоментола. Объясните, почему при действии муравьиной кислоты они ведут себя различным образом. Каким должно быть строение ментена, образующегося при дегидратации (+)-неоментола?

В-10. Приведите механизм реакции, который объяснял бы структуру продуктов, образующихся при действии азотистой кислоты на аминокдекалин:

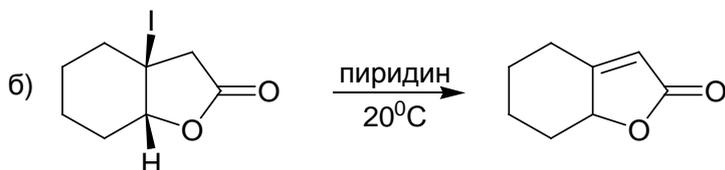
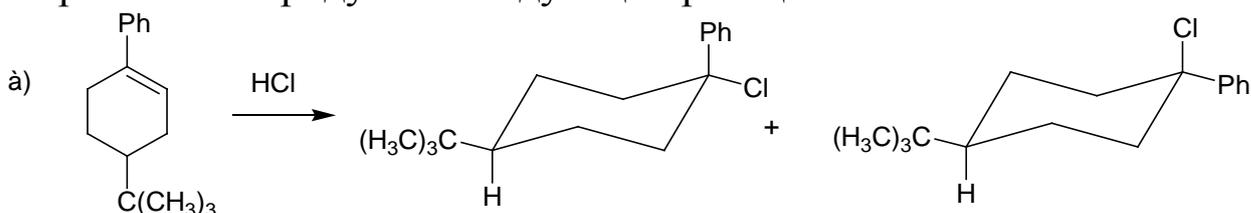


В-11. Предложите механизм для приведенного ниже превращения *транс*-2-аминоциклогексанола:

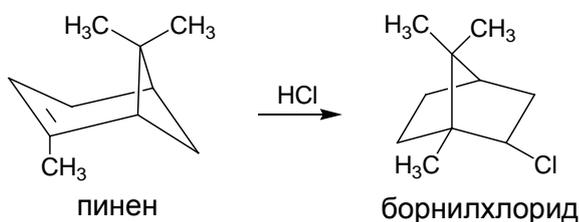


Таким же или иным будет поведение *цис*-изомера в реакции с азотистой кислотой?

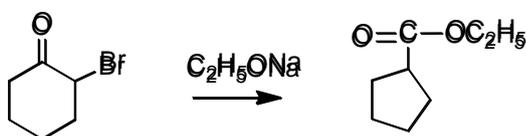
В-12. Предложите механизмы, которые объясняли бы структуру и стереохимию продуктов следующих реакций:



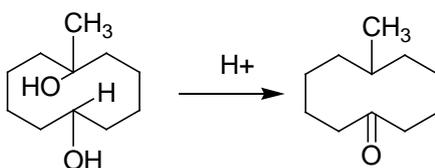
В-13. Предложите механизм, объясняющий превращение пинена в борнилхлорид.



В-14. Предложите механизм превращения α -галогенкетона в циклический эфир.



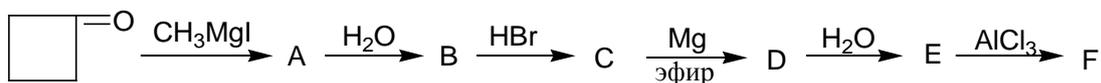
В-15. Предложите механизм для приведенного ниже превращения:



Раздел Г. Способы получения и химические свойства

Укажите структуру промежуточных продуктов и конечного продукта в приведенных ниже схемах реакций:

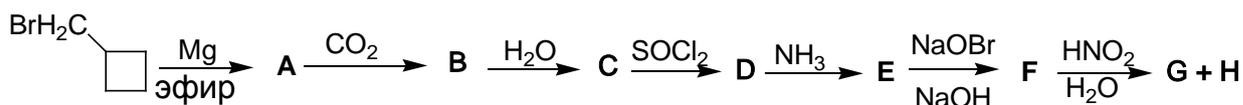
Г-1.



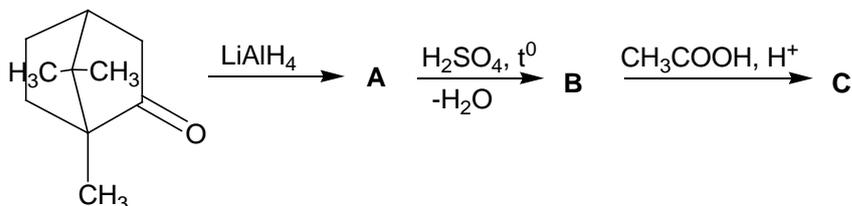
Г-2.



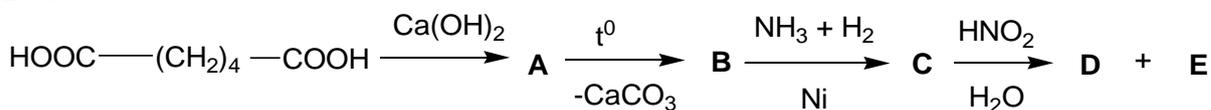
Г-3.



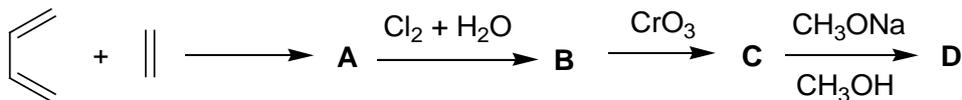
Г-4.



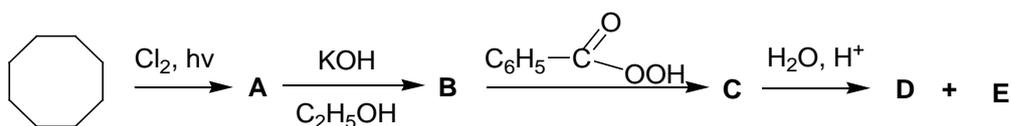
Г-5.



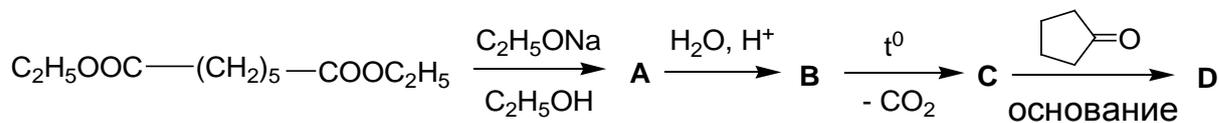
Г-6.



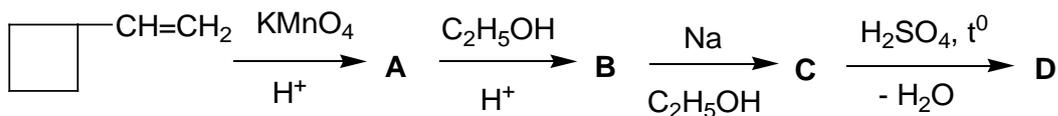
Г-7.



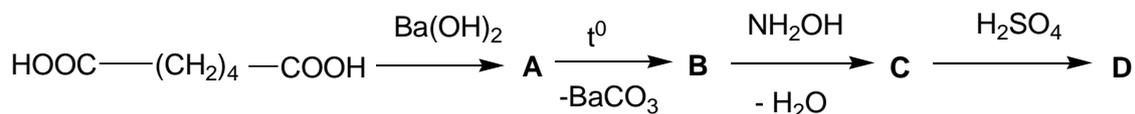
Г-8.



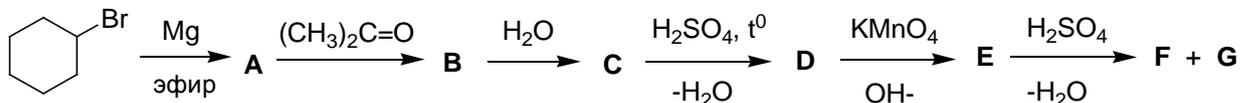
Г-9.



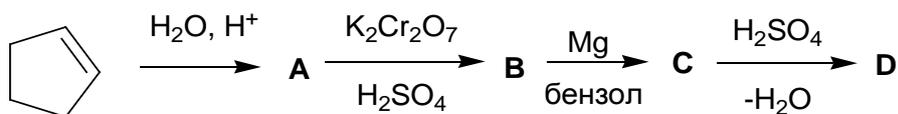
Г-10.



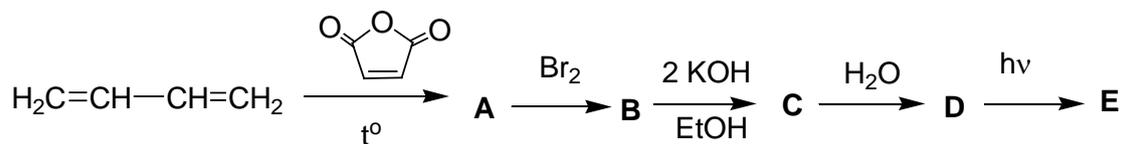
Г-11.



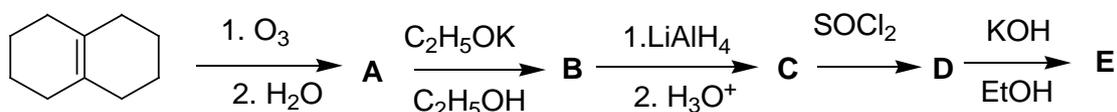
Г-12.



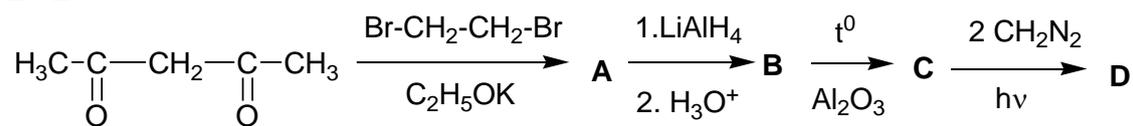
Г-13.



Г-14.



Г-15.



Раздел Д. Качественные реакции

Опишите простейшие химические пробы, которые позволяют различить следующую пару соединений:

Д-1. Циклопропан и пропан.

Д-2. Циклопропан и пропен.

Д-3. 1,2-Диметилциклопропан и циклопентан.

Д-4. Циклопентан и 1-пентен.

Д-5. Циклобутан и 1-бутен.

Д-6. Циклопентан и циклопентен.

Д-7. Циклогексан и циклогексен.

Д-8. Циклопентен и циклопентадиен.

Д-9. Циклогексанол и циклогексанон.

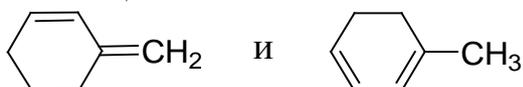
Д-10. Циклогексан и н-гексан.

Д-11. Циклогексен и 1,3-циклогексадиен.

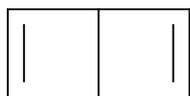
Д-12. 1,3-Циклогексадиен и 1,4-циклогексадиен.

Д-13. Циклобутан и циклопропан.

Д-14. 1-метиленциклогексен-2 и 1-метилциклогексадиен-1,3.



Д-15. Бензол Дьюара и призмат.



Бензол Дьюара



Призман

Раздел Е. Определение структуры по свойствам

Е-1. Установите строение углеводорода C_5H_{10} , если известно, что при каталитическом гидрировании он поглощает 1 моль водорода, способен присоединять бром и может быть расщеплен на оптические антиподы.

Е-2. Углеводород C_8H_{12} может быть расщеплен на оптические антиподы. Он способен присоединять 2 моля водорода или 2 моля брома, может присоединять малеиновый ангидрид. При нагревании над палладием углеводород C_8H_{12} диспропорционирует на углеводороды C_8H_{10} и C_8H_{16} , которые не способны существовать в оптически активной форме. Установите строение углеводорода C_8H_{12} .

Е-3. Установите строение углеводорода $C_{10}H_{16}$, который при каталитическом гидрировании поглощает только 1 моль водорода, превращаясь при этом в декалин, а при озоноллизе дает циклический дикетон.

Е-4. Формуле C_8H_{14} отвечают два циклоалкена. Оба они при каталитическом гидрировании дают циклооктан, а при озоноллизе - диальдегид $O=CH-(CH_2)_6-CH=O$. Известно также, что один из циклоалкенов может существовать в виде пары оптических антиподов. Приведите формулы циклоалкенов.

Е-5. Установите строение углеводорода C_5H_8 , если известно, что он может существовать в виде пары оптических антиподов, легко присоединяет 1 моль водорода, обесцвечивает раствор брома в CCl_4 , при озоноллизе дает алифатический диальдегид.

Е-6. 2,5-Диметилциклопентан-1,1-дикарбоновая кислота может существовать в виде двух оптически неактивных веществ (**А** и **В**), различающимся по температурам плавления. При нагревании вещество **А** дает две 2,5-диметилциклопентандикарбоновые кислоты (**С** и **Д**), тогда как вещество **В** – только одну кислоту (**Е**). Приведите структуры веществ **А** - **Е**.

Е-7. Углеводород C_7H_{10} при каталитическом гидрировании поглощает 2 моля водорода, присоединяет малеиновый ангидрид, вступает в кротоновую конденсацию с альдегидами и кетонами. При озонлизе он образует смесь карбонильных соединений, одним из которых является 2,4-пентандион. Какое строение имеет углеводород C_7H_{10} ?

Е-8. Углеводород C_6H_{10} , обладающий оптической активностью, при каталитическом гидрировании поглощает 1 моль водорода, переходя в углеводород C_6H_{12} , который не способен существовать в оптически активной форме. Углеводород C_6H_{12} можно получить также нагреванием этилциклобутана с безводным хлоридом алюминия. Какое строение можно приписать углеводороду C_6H_{10} ?

Е-9. Какое строение может иметь циклическое соединение $C_6H_8O_4$, обладающее следующими свойствами: соединение не способно существовать в оптически активной форме; с гидрокарбонатом натрия оно дает соль $C_6H_6O_4Na_2$, а при нагревании легко превращается в соединение $C_6H_6O_3$. Можно ли для соединения $C_6H_8O_4$ привести несколько структур, отвечающих указанным условиям?

Е-10. Оптически активное циклическое соединение $C_6H_8O_4$ при взаимодействии с гидрокарбонатом натрия дает соль $C_6H_6O_4Na_2$, при каталитическом гидрировании присоединяет 1 моль водорода, а также способно присоединять бром и бромоводород. При окислении перманганатом калия в кислой среде оно превращается в соединение $C_6H_6O_6$, которое не может существовать в оптически активной форме. Определить строение соединения $C_6H_8O_4$.

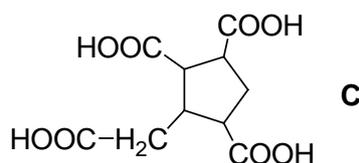
Е-11. 2,6-Дибромциклогексан-1,1-дикарбоновая кислота может быть получена в виде двух стереоизомеров, отличающихся по температурам плавления (**А** и **В**). При нагревании вещество **А** дает две

2,6-дибромциклогександикарбоновые кислоты (**C** и **D**), тогда как вещество **B** – только одну кислоту (**E**). Приведите структуры веществ **A** - **E**.

E-12. Определите конфигурацию и конформацию 1,2-циклогексанола на основании следующих данных: в ИК-спектре наблюдается широкая интенсивная полоса около 3450 см^{-1} , причем положение и интенсивность полосы не изменяются при переходе от концентрированного раствора к разбавленному; соединение может быть расщеплено на два оптических антипода.

E-13. Определите структуру углеводорода **A** (C_4H_6), который не обесцвечивает раствор перманганата калия, но медленно реагирует с бромной водой образуя оптически неактивный дибромид. При гидрировании над Ni соединение **A** образует углеводород **B** (C_4H_8), который не реагирует с бромной водой, а при гидрировании при высокой температуре превращается в *n*-бутан.

E-14. Определите структуру соединения **A** (C_5H_6), которое обесцвечивает раствор перманганата калия, а при нагревании превращается в углеводород **B** ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}$). Соединение **B**, окисляясь в жестких условиях, образует тетракарбоновую кислоту **C**.



E-15. Определите структуру углеводорода **A** (C_6H_6), который обесцвечивает бромную воду, образуя тетрабромпроизводное. При фотохимическом облучении соединение **A** превращается в изомер **B** при гидроксילировании которого (KMnO_4 , H_2O) образуется четырехатомный спирт **C**. Напишите уравнения всех превращений.

