

II. Стереохимия алканов и их производных

Вариант II-1

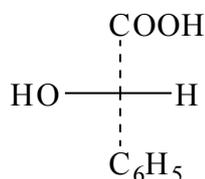
1. Какой вывод можно сделать из следующего наблюдения: при стоянии в кислом растворе оптически активный $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ теряет оптическую активность. Объясните происходящее явление, приведите механизм.
2. Предскажите знаки вращения плоскости поляризованного света (R)- и (S)-изомеров 2-йодбутана.
3. Изобразите с помощью проекций Ньюмена конформации 2-бромэтанола. Дайте оценку их устойчивости.
4. Проведите конформационный анализ 2,3-дифенилбутана.
5. (R)-изомер оптически активного 1-хлор-2-метилбутана подвергают монохлорированию хлором при 300°C . Образуется смесь соединений, имеющих формулу $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Cl}_2$, которые разделяют фракционной перегонкой. Сколько получено фракций? Будут ли среди них оптически активные? Приведите проекционные формулы соединений и обозначьте конфигурацию по R,S-номенклатуре.

Вариант II-2

1. Какой вывод можно сделать из следующего наблюдения: при стоянии в растворе с иодистым калием оптически активный $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{I})\text{CH}_3$ теряет оптическую активность. Объясните происходящее с помощью механизма.
2. Какие соединения (одинаковые, энантиомерные или диастереомерные) образуются при присоединении цианистого водорода к ацетону и бензальдегиду? Будут ли продукты оптически активны? Для хиральных соединений напишите формулы Фишера и определите абсолютную конфигурацию.
3. Дипольный момент 1,2-дихлорэтана $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ в газообразном состоянии равен 1.12D. Что можно сказать о его конформации?
4. Предскажите (по Брюстеру) знак вращения (L)- α -окси- α -фенилуксусной кислоты.
5. Какие продукты получаются при монобромировании 2-метилпентана? Есть ли среди них энантиомеры, диастереомеры?

Вариант II-3

1. Предскажите знак вращения миндальной кислоты:

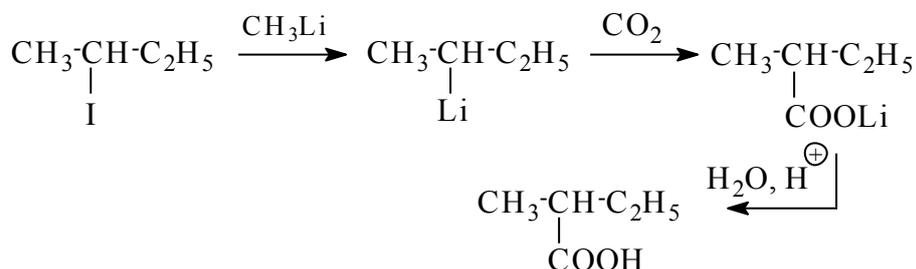


2. Объясните, почему гидролиз оптически активного 2-хлороктана происходит с инверсией, сопровождающейся рацемизацией на 30%. Предложите механизм.
3. Изобразите с помощью проекций Ньюмена конформации 2-бромэтанола. Дайте оценку их устойчивости.
4. Рассмотрите конформации 1-хлор-2-метилбутана по связям $\text{C}_1\text{-C}_2$ и $\text{C}_2\text{-C}_3$. Дайте сравнительную оценку их устойчивости.
5. (R)-2-хлор-2,3-диметилпентан при хлорировании газообразным хлором при 350°C дает смесь соединений формулы $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{Cl}_2$, которые разделяют тщательной фракционной

перегонкой. Сколько собрано фракций? Имеются ли среди них оптически активные? Напишите проекционные формулы полученных соединений и обозначьте конфигурацию по R,S-номенклатуре.

Вариант II-4

1. Определите (по Брюстеру) знак оптического вращения (R)- α -фенилэтиламина.
2. С помощью проекций Ньюмена изобразите конформации 2,2-дихлорбутана по связи C₂-C₃. Определите наиболее выгодную конформацию.
3. Проведите конформационный анализ трео- и эритроформ 3-хлор-2-бутанола.
4. При обработке оптически активного 2-йодбутана метиллитием образуется 2-бутиллитий, который при карбоксилировании при -70°C дает (после подкисления) оптически активную метилэтилуксусную кислоту.



Приведите свои соображения относительно механизма указанных реакций.

5. 2(S),3(S)-2,3-диметоксибутан хлорируют до образования смеси моноклорпроизводных. Продукты реакции разделяют тщательной фракционной перегонкой. Сколько собрано фракций? Сколько среди них оптически активных? Напишите проекционные формулы Фишера полученных соединений и обозначьте конфигурацию по R,S-номенклатуре.

Вариант II-5

1. н-Бутан при бромировании бромом при 300°C превращается в 2-бромбутан, который при щелочном гидролизе дает 2-бутанол. Будет ли полученный 2-бутанол оптически активным? Ответ поясните.
2. С помощью проекций Ньюмена изобразите конформации 2-бромпентана по связи C₂-C₃. Определите наиболее выгодную конформацию.
3. (R)-2-бромпентан бромируют бромом при 300°C до смеси дибромпроизводных, которые разделяют тщательной фракционной перегонкой. Сколько собрано фракций? Сколько среди них оптически активных? Приведите проекционные формулы Фишера для хиральных дибромпроизводных.
4. Определите (по Брюстеру) знак оптического вращения (S)- α -бромэтиламина.
5. Проведите конформационный анализ мезоформы и одной из трео-форм 2,3-бутандиола.

Вариант II-6

1. Предскажите знак оптического вращения (R)- α -хлорфенилуксусной кислоты C₆H₅-CHCl-COOH.
2. Бромирование фенилуксусной кислоты C₆H₅-CH₂-COOH с последующим нуклеофильным замещением атома брома на гидроксил дает миндальную кислоту C₆H₅-CH(OH)-COOH. Будет ли полученная кислота оптически активной? Ответ поясните.
3. Проведите конформационный анализ трео- и эритро-форм 2-бром-3-метилпентана.

4. (S)-2-метоксибутан бромуют бромом при 300°C до смеси монобромпроизводных, которые разделяют тщательной фракционной перегонкой. Сколько собрано фракций? Сколько среди них оптически активных? Приведите проекционные формулы Фишера для хиральных дибромпроизводных и обозначьте конфигурации, используя R,S-номенклатуру.
5. Объясните следующий факт: оптически активный 2-пентанол теряет оптическую активность при стоянии в водном кислом растворе.

Вариант II-7

1. Оптически активный 2-хлорбутан при обработке иодидом натрия в ацетоне превращается в 2-йодбутан. Сохранится или нет оптическая активность у продукта реакции? Ответ поясните.
2. Изобразите с помощью проекций Ньюмена и проекций “лесопильные козлы” конформации 1,2-этандиола. Определите наиболее устойчивые конформации.
3. Проведите конформационный анализ (+)-винной и мезовинной кислот.
4. Определите (по Брюстеру) знак оптического вращения (L)- α -бромпропионовой кислоты.
5. 2,3-Диметилбутан хлорируют газообразным хлором при 300°C до образования смеси дихлорпроизводных, причем в них атомы хлора находятся у различных углеродных атомов (отсутствуют группы CHCl_2). Приведите проекционные формулы Фишера для хиральных продуктов реакции хлорирования и обозначьте конфигурацию по R,S-номенклатуре.

Вариант II-8

1. В кристаллическом состоянии 1,2-дибромэтан имеет довольно простой ИК-спектр. При плавлении интенсивность полос поглощения, имеющих в спектре твердого вещества, уменьшается, но полосы не исчезают. В то же время появляется большое число новых полос. Объясните это, используя представления конформационного анализа.
2. Оптически активный $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHDCH}_3$ бромуют с помощью бромсукцинимиды, причем основным продуктом реакции является оптически неактивный $\text{C}_6\text{H}_5\text{CBrDCH}_3$. Почему?
3. Определите (по Брюстеру) знак оптического вращения (D)- α -бромпропионовой кислоты.
4. Каков стереохимический результат реакций:
а) *транс*- $\text{HOOC-CH=CH-COOH} + \text{Br}_2 \rightarrow$ б) *цис*-3-метил-2-гексен + $\text{HCl} \rightarrow ?$
5. Проведите конформационный анализ 3,4-диоксигексана.

Вариант II-9

1. 1-хлор-2-бромэтан имеет предпочтительную конформацию. Изобразите её с помощью проекции Ньюмена. Является ли эта конформация предпочтительной и для этандиола? Объясните.
2. Оптически активный $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ подвергают сольволизу в метиловом спирте до соответствующего метилового эфира, в результате чего оптическая активность полностью пропадает. Объясните.
3. Определите (по Брюстеру) знак оптического вращения (R)- α -фенил-этиламина.
4. Определите конфигурационное строение диастереомеров, образующихся при радикальном монобромировании (R)- и (S)-2-бромбутанов по прохиральному центру.
5. Напишите и назовите все изомерные соединения состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2$ нормального

строения. Укажите вицинальные и геминальные дибромбутаны. Отметьте соединения, обладающие хиральностью. Приведите фишеровские формулы оптических изомеров. Укажите *эритро*-, *трео*- и *мезо*-формы. Какие стереохимические последствия можно ожидать при реагировании хиральных соединений по E₂-механизму?

Вариант II-10

1. Внутримолекулярная водородная связь в R,R-бутандиоле-2,3 более интенсивна, чем в мезо-форме этого же соединения, что подтверждает $t_{\text{кип}}$, ИК-спектр. Объясните это.
2. Оптически активный *втор*-бутилфенилкетон при действии разбавленной кислоты превращается в оптически неактивную форму. В присутствии брома с той же скоростью образуется 2-бром-2-бутилфенилкетон. Объясните.
3. Определите (по Брюстеру) знак оптического вращения (S)- α -метоксипропионовой кислоты.
4. Какими методами можно разделить рацемическую смесь на энантиомеры? Изложите сущность химического метода. Поясните его на примере расщепления рацемического 2-аминобутана и рацемической молочной кислоты $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$.
5. 3-метилпентанон-2 взаимодействует с изопропилмагнийбромидом. После гидролиза продукта реакции из смеси выделяют спирт. Обладает ли он оптической активностью и, если да, то какова его абсолютная конфигурация его хиральных атомов?

Вариант II-11

1. Оптически активный *втор*-бутиловый спирт немедленно теряет оптическую активность при нагревании с метилэтилкетонем и сильным основанием. Объясните.
2. Рассмотрите конформации всех диастереомеров дихлорстильбена и дайте оценку их конформационного равновесия ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHCl-CHCl-C}_6\text{H}_5$).
3. Определите (по Брюстеру) знак оптического вращения (S)-2-аминобутана.
4. При электролизе водного раствора натриевой соли оптически активной метилэтилуксусной кислоты (реакция Кольбе) образуется 3,4-диметилгексан. Что вы можете сказать о его оптической активности?
5. Сложный эфир α -оксопропионовой кислоты и (S)-2-оксибутана обработали этилмагнийбромидом. После гидролиза получили оптически активную α -оксикарбоновую кислоту. Какова абсолютная конфигурация полученной кислоты?

Вариант II-12

1. Оптически активный $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ при обработке щелочью теряет оптическую активность. Объясните, почему это происходит.
2. Объясните, почему при подкислении водного раствора янтарной кислоты начинают преобладать скошенные конформеры, а при подщелачивании трансoidный конформер.
3. Определите (по Брюстеру) знак оптического вращения (S)-2-окси-2-фенилпропионовой кислоты.
4. Объясните, почему дипольные моменты *мезо*-формы и рацемата гидробензоина $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}(\text{OH})\text{-C}_6\text{H}_5$ составляют, соответственно, 2.08D и 2.67D.
5. Спирт был получен гидролизом продукта взаимодействия 3-метил-3-этилгексанола-2 с этилмагнийхлоридом. Обладает ли полученный спирт оптической активностью? Если да, то определите абсолютную конфигурацию хиральных центров полученного спирта.

Вариант II-13

1. Присоединение цианистого водорода к бензальдегиду с последующим кислотным гидролизом приводит к миндальной кислоте $C_6H_5CH(OH)COOH$. Бромирование фенилуксусной кислоты $C_6H_5CH_2COOH$ с последующим гидролизом также дает миндальную кислоту. Будет ли полученная в обоих случаях миндальная кислота оптически активна? Ответ поясните.
2. Внутримолекулярная водородная связь в (S,S)-бутандиоле-2,3 более интенсивна, чем в мезо-форме того же соединения, что подтверждает температура кипения, ИК-спектр и др. Объясните это.
3. Почему при обработке щелочью оптически активного $C_6H_5COCH(CH_3)C_2H_5$ исчезает его оптическая активность?
4. Определите (по Брюстеру) знак оптического вращения (R)- α -аминофенилуксусной кислоты $C_6H_5-CHNH_2-COOH$.
5. Рассмотрите конформации всех диастереомеров дихлорантарной кислоты и дайте оценку их конформационного равновесия.

Вариант II-14

1. Для расщепления аминокислот используют ацилазу из почки свиньи. Сначала ацилируют рацемическую аминокислоту, затем ациламинокислоту гидролизуют в присутствии фермента и свободную кислоту отделяют от ацильного производного ее энантиомера. Обнаружено, что полученная таким путем оптически активная аминокислота имеет конфигурацию природного энантиомера (обычно S), а оставшаяся ациламинокислота соответствует неприродному R-изомеру. Объясните это.
2. Почему в (S,S)-3,4-диоксигексане с помощью физико-химических и спектральных методов фиксируется образование более прочной внутримолекулярной водородной связи, чем (R,S)-3,4-диоксигексане?
3. Если оптически активный $C_6H_5CHDCH_3$ бромировать с помощью бромсукцинимиды, основным продуктом будет являться оптически недеятельное бромпроизводное. Объясните данное явление.
4. Определите (по Брюстеру) знак оптического вращения (R)- α -хлор- α -оксиуксусной кислоты $HO-CHCl-COOH$.
5. Проведите конформационный анализ всех диастереомеров хлоряблочной кислоты. Сделайте вывод об относительной устойчивости конформеров.