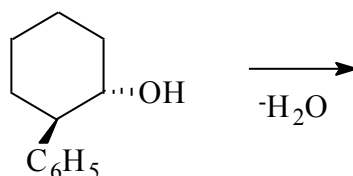
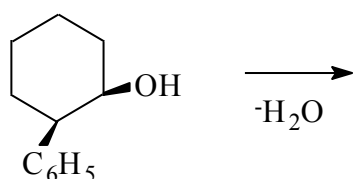


III. Стереохимия алициклических соединений

Вариант III-1

1. Какие типы напряжений возможны в молекуле циклобутана? В чем причина отклонения молекулы от плоскости?
2. Напишите формулы: наиболее стабильного геометрического изомера 1,3-ди-*трет*-бутилциклобутана; наименее устойчивых конформаций *цис*-1,4-дихлорциклогексана; соединения с 6-ти членным циклом, более устойчивого в форме ванны, нежели в форме кресла.
3. Предскажите результат реакций дегидратации:

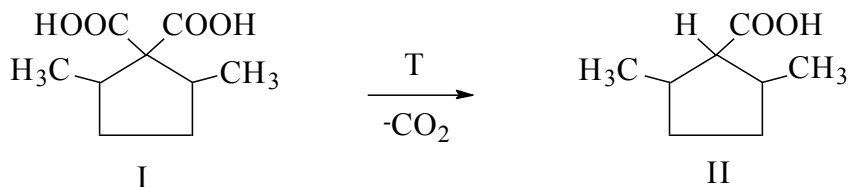


Дайте объяснение.

4. Существуют две стереоизомерные циклопропан-1,2-дикарбоновые кислоты: одна плавится при 139°C , другая при 175°C . Предложите способы определения их конфигурации.

Вариант III-2

1. Напишите формулу *транс*-2,6-дихлорбицикло[2,2,2]октана.
2. 2,5-Диметилциклопентан-1,1-дикарбоновая кислота (I) может быть получена в виде двух оптически неактивных веществ (A и B), различающихся по температуре плавления. При нагревании соединение A дает две 2,5-диметилциклопентанкарбоновые кислоты (формула II), а соединение B лишь одну:



Напишите формулы соединений A и B.

3. Как объяснить тот факт, что восстановление циклогексанона борогидридом натрия до циклогексанола происходит примерно в 350 раз быстрее, чем восстановление в этих же условиях метилэтилкетона?
4. Напишите возможные конформации *цис*- и *транс*-2-фенилциклогексиламинов. Какие из них наиболее устойчивы?

Вариант III-3

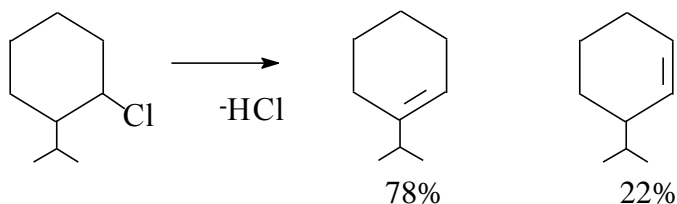
1. Какие из следующих соединений можно разделить на оптические антиподы:

- цис*-2-хлорциклогексанол;
- транс*-2-хлорциклогексанол;
- цис*-циклогександиол.

Напишите их структурные формулы.

2. Напишите формулы возможных изомеров хлорбицикло[2,2,1]гептана. Какие из них будут обладать оптической активностью?

3. Объясните результат реакции:



4. Предскажите наиболее устойчивую конформацию:

- 3-аминоциклогексанола;
- 1,4-диметилциклогексанола-4.

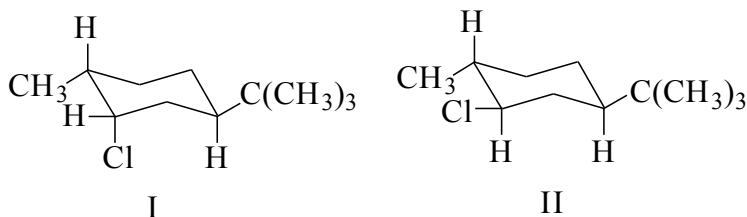
Вариант III-4

1. Известны два стереоизомера 2-аминоциклопентанола. Один из них дает яркое окрашивание при обработке хлоридом кобальта, а другой - нет. Можно ли на этом основании сделать отнесение конфигурации? Какие другие методы можно еще привлечь?

2. *транс*-1,2-Диметилциклогексан существует примерно на 99% в диэкваториальной конформации. *Транс*-1,2-Дибромциклогексан существует в виде примерно равных количеств диэкваториального и диаксиального конформеров, причем доля диаксиального конформера уменьшается с увеличением полярности растворителя. Дайте объяснение этим фактам.

3. Приведите возможные конформации циклооктана и циклооктатетраена.

4. Напишите структуры алкенов, образование которых возможно при дегидрогалогенировании производных циклогексилхлоридов I и II:



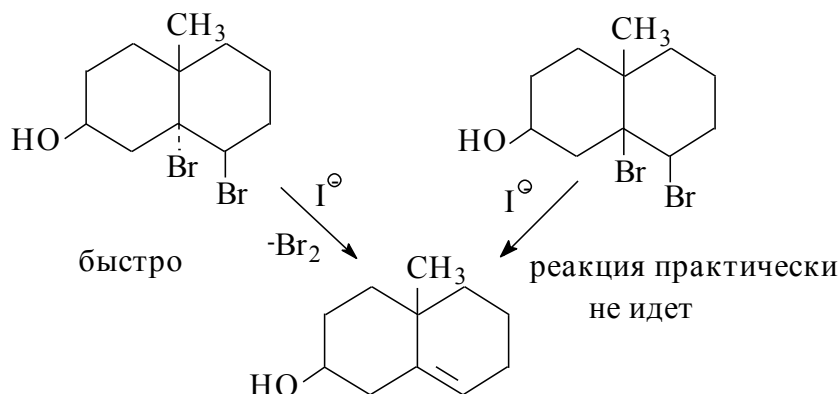
Укажите, какие реакции должны быть быстрыми и какие медленными, какой алкен будет основным продуктом в каждом случае.

Вариант III-5

1. Напишите формулы *цис*- и *транс*-изомеров бицикло[3,3,0]октана.

2. Аллинджер показал, что разность между энергиями *цис*- и *транс*-1,3-ди-*трет*-бутилциклогексанов составляет 5.9 ккал/моль, и предположил, что эта величина соответствует различию в энергиях конформаций кресла и ванны циклогексана. Дайте обоснование этому предположению.

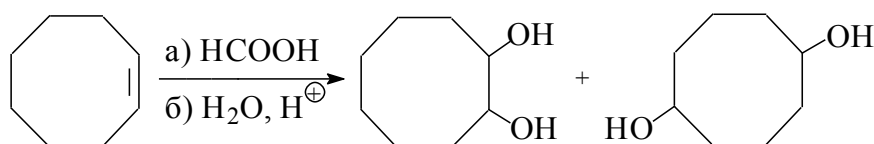
3. Дайте объяснение наблюдаемым экспериментальным фактам (реакция E₂-типа под действием иодид-аниона):



4. С помощью каких методов можно определить конфигурацию *цис*- и *транс*-циклопропан-1,2-дикарбоновых кислот?

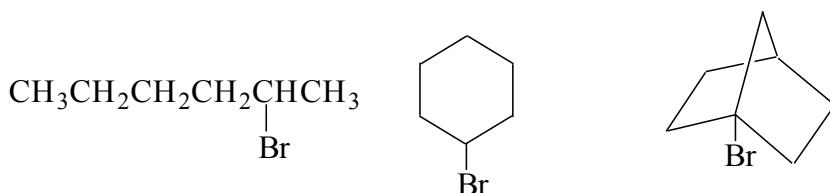
Вариант III-6

- Предложите методы, с помощью которых можно установить конфигурацию стереоизомерных 1,3-циклопентандикарбоновых кислот.
- Сравните устойчивость возможных кресловидных конформаций:
 - цис*- и *транс*-1,2-диметилциклогексана;
 - цис*- и *транс*-1,3-диметилциклогексана.
 Принимая величину 0.9 ккал/моль для диаксиального взаимодействия водород-метильная группа, оцените (там, где возможно) разность в потенциальной энергии для каждой из пар конформеров.
- Нуклеофильное замещение галогена в бромциклогексанае происходит медленнее, чем в бромгексанае. Объясните наблюдаемое явление.
- Объясните результат реакции гидроксирования по Прилежаеву:



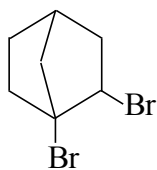
Вариант III-7

- Сравните подвижность атома галогена в реакциях нуклеофильного замещения у следующих соединений:

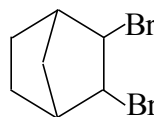


- цис*-Циклопентадиол-1,2 значительно более летуч ($t_{кип}$. 124°C при 29 мм рт. ст.), чем *транс*-циклопентадиол-1,2 ($t_{кип}$. 136°C при 22 мм рт. ст.). Объясните это различие.
- Один из изомеров 1,3-ди-*трет*-бутилциклогексана не существует в форме кресла. Какой и почему?
- Соединение I взаимодействует с магнием с образованием устойчивого реактива

Гриньяра, а соединение II не дает устойчивого реактива Гриньяра.



I

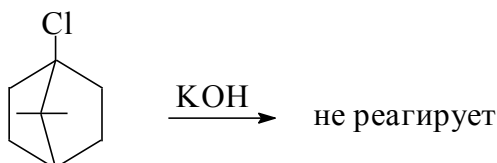


II

Объясните этот факт.

Вариант III-8

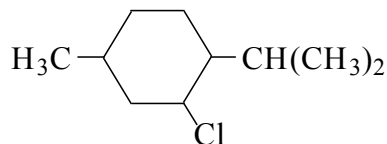
1. Укажите методы, позволяющие определить конфигурацию *цис*- и *транс*-циклогександиолов-1,2.
2. Сколько разных конформаций, свободных от углового напряжения, возможно для *цис*-декалина; для *транс*-декалина? Какие из них будут наиболее стабильными? (Рассмотрите каждое из колец по очереди.)
3. Как объяснить тот факт, что замещение у узлового атома бицикло[2,2,1]гептана происходит с большим трудом или вовсе не происходит, как например, в случае хлоркамфана:



4. Дипольный момент *транс*-1,2-дибромциклогексана равен 2.1D. Какой вывод можно сделать о конформациях этого соединения?

Вариант III-9

1. Какой из изомеров 1,2-диметилциклопропана - *цис*- или *транс*- будет более устойчив? Объясните.
2. Нарисуйте изображение *цис*-циклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты в форме кресла. Идентично ли оно своему зеркальному изображению? Почему это соединение нельзя разделить на оптические изомеры? Сколько стереоизомеров возможно для циклогексан-1,3-дикарбоновой кислоты? Какие из них относятся к числу оптических, а какие к числу геометрических изомеров?
3. Плоской формуле

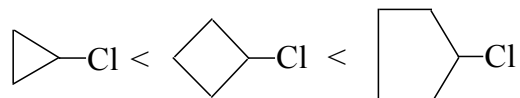


соответствуют два соединения: хлористый ментил, в котором все заместители занимают экваториальное положение, и хлористый неоментил, в котором хлор находится в аксиальном положении. Предскажите теоретически, какой из изомеров способен с наибольшей легкостью к элиминированию E₂, какие продукты будут образовываться по этой реакции из двух хлоридов и каково будет их соотношение?

4. Рассмотрите стереохимию реакции и продуктов взаимодействия 1-*трет*-бутилциклогексена-2 с хлором в подкисленной воде.

Вариант III-10

1. *цис*-Циклогександиол-1,3 и *транс*-циклогександиол-1,2 обнаруживают в ИК-спектре широкую и интенсивную полосу ν_{OH} около 3450 см^{-1} . Положение и интенсивность этой полосы в обоих случаях практически не изменяются при разбавлении четыреххлористым углеродом. Какие выводы можно сделать о стереохимии этих двух соединений?
2. Объясните следующий порядок изменения реакционной способности в реакциях S_N^1 :



3. Какие продукты получаются при обработке хлором в четыреххлористом углероде 1-*трет*-бутилциклогексена-1? Рассмотрите стереохимию реакции.
4. Объясните причину малого напряжения в макроциклах. Каким образом можно отличить 68-членный циклический ацилоин от [34]-ацелоин-[34]-ацилоинкатенана?

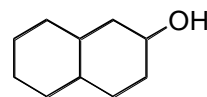
Вариант III-11

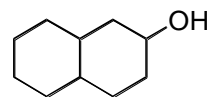
1. Объясните, как можно экспериментально установить, по какому типу - *цис*- или *транс*- происходит присоединение перекиси водорода в муравьиной кислоте к циклопентену (если предположить, что возможные продукты присоединения не известны заранее).
2. Если циклобутан имеет два различных заместителя (например, Cl и Br), то три из этих производных не могут существовать в виде энантиомеров, а два - могут. Нарисуйте формулы всех возможных циклобутанов C_4H_6BrCl и определите, какие из них могут иметь энантиомеры.
3. Сравните напряжения в молекулах циклобутана, циклогексана и циклооктана.
4. Почему при взаимодействии циклодецена с хлорной водой образуется 2-хлорциклодеканол и 6-хлорциклодеканол. Приведите реакцию и предложите механизм, объясняющий происходящее.

Вариант III-12

1. Объясните, почему при пиролизе ацетата *транс*-2-фенилциклогексанола образуется главным образом 1-фенилциклогексен и уксусная кислота, а при пиролизе ацетата *цис*-изомера - в основном 3-фенилциклогексен и уксусная кислота.
2. Изобразите все дибромзамещенные циклопентаны. Отметьте хиральные и ахиральные молекулы.
3. 1-*трет*-Бутилциклогексен-2 обрабатывают раствором хлора в CCl_4 . Опишите стереохимию полученного продукта с помощью проекций Ньюмена.
4. Известны оба изомера циклодецена - *цис*- и *транс*-. Одинаковые или различные продукты даст *транс*-присоединение брома к каждому из этих изомеров? Объясните.

Вариант III-13

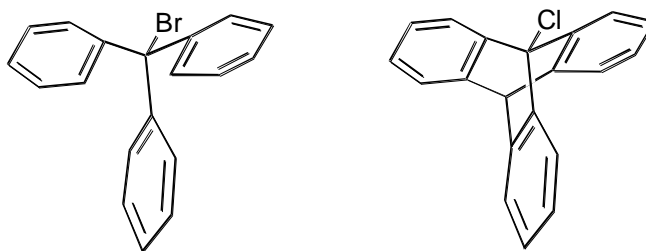


1. Сколько стереоизомеров возможно для декалола-2: . Приведите все изомеры, укажите конфигурации хиральных атомов, если они есть в молекуле.

2. Почему нуклеофильное замещение галогена в бромциклогексане происходит медленнее, чем в бромгексане? Объясните наблюдаемое явление.
3. Гидрируют *цис*- и *транс*-циклононен. В каком случае теплота гидрирования будет больше и какой из изомеров более устойчив?
4. Какие конфигурации возможны для 1,2,3-триметилциклобутана? Назовите их.

Вариант III-14

1. Известно, что одно из приведенных ниже соединений реагирует во много раз медленнее с нуклеофильными реагентами. Укажите это соединение и объясните явление.



2. Почему в молекуле циклопентана наблюдается “псевдовращение” - поочередное поднимание и опускание над плоскостью молекулы одного из атомов углерода?
3. Какой из изомеров 1,2-диметилциклопропана - *цис*- или *транс*- будет более устойчив? Объясните.
4. При гидрировании нафталина в уксусной кислоте в присутствии платинового катализатора образуются преимущественно декалин с температурой кипения 195°C (I), а при гидрировании в газовой фазе на катализаторе MoS₃ - декалин с температурой кипения 185°C (II). Декалин I в присутствии AlCl₃ превращается в вещество II. Объясните экспериментальные результаты.