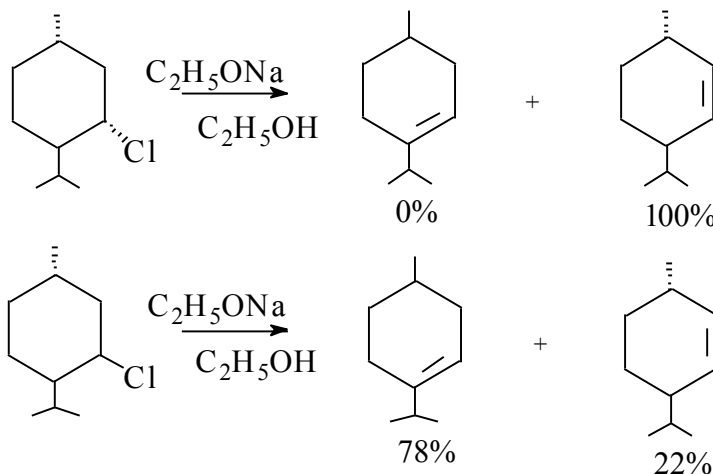


IV. Стереохимия непредельных соединений

Вариант IV-1

1. Расположите в порядке возрастания устойчивости следующие стереоизомеры: *цис*-бутен-2 (I), *транс*-бутен-2 (II), триметилэтилен (III), тетраметилэтилен (IV), *цис*-пентен-2 (V), *транс*-пентен-2 (VI), *симм-цис-ди-трет*-бутилэтилен (VII), *симм-транс-ди-трет*-бутилэтилен (VIII). Известно, что соединения (III) и (VIII) обладают очень близкой устойчивостью.
2. Объясните стереохимию реакций:



3. Приведите формулы оптически активных соединений, полученных по реакции Дильса-Альдера между (R)-3-метил-1-пентеном и 1,3-циклопентадиеном.

Вариант IV-2

1. α -Ненасыщенные β -замещенные кетоны типа $R-CH=CH-CO-CH_3$, получаемые в большинстве химических синтезов, имеют *транс*-конфигурацию. Какова в таком случае их конформация?
2. При гидроксировании по Вагнеру малеиновая и фумаровая кислоты превращаются в винную кислоту. Каков будет стереохимический результат реакции гидроксирования в каждом случае. Изобразите продукты реакции гидроксирования с помощью проекционных формул Фишера и обозначьте их конфигурацию по R,S-номенклатуре.
3. Укажите диены и диенофилы, при взаимодействии которых по реакции Дильса-Альдера образуются следующие соединения:

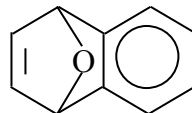
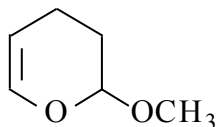


Вариант IV-3

1. Какие из приведенных ниже соединений наиболее устойчивы?
а) *цис*- или *транс*-2-фенилпентен-2;

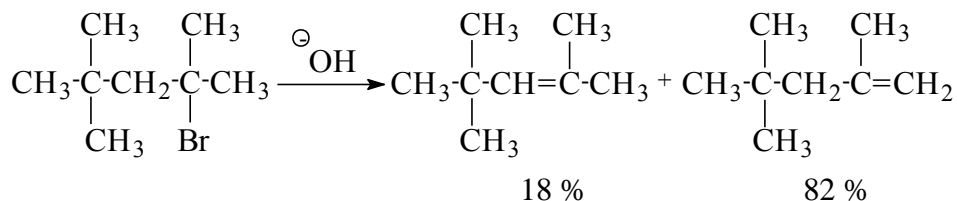
- б) *цис*- или *транс*-1,4-дифенилциклогексан;
 в) *цис*- или *транс*-1,3-дибромциклогексан.

2. К раствору *цис*-кроотоновой кислоты (1 моль) прибавили 1 моль брома и выдержали до исчезновения коричневой окраски брома. Рассмотрите стереохимию реакции. Какие стереоизомеры получены? Приведите фишеровские проекционные формулы стереоизомеров и обозначьте конфигурацию по R,S-номенклатуре.
 3. Укажите диены и диенофилы, при взаимодействии которых по реакции Дильса-Альдера образуются следующие соединения:



Вариант IV-4

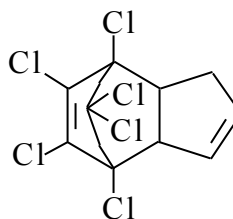
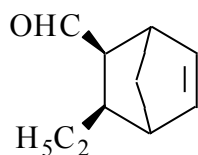
1. Сколько пространственных изомеров и сколько конформеров (если они есть) имеет гептадиен-2,4? Нарисуйте эти пространственные изомеры (конформеры) и укажите, какие из них будут наименее устойчивыми и какие наиболее устойчивыми.
 2. Объясните, почему в приведенной ниже реакции элиминирования выходы изомерных олефинов различны:



3. Напишите формулы *s*-цисоидных конформаций всех возможных геометрических изомеров 2,4-гексадиена. В каком случае реакция с акрилонитрилом будет протекать легко и почему?

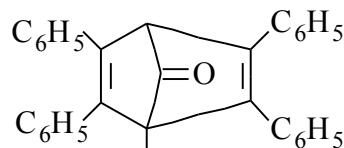
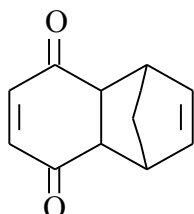
Вариант IV-5

1. Фумаровая и малеиновая кислоты дают при нагревании один и тот же ангидрид, но при этом фумаровая кислота должна быть нагрета до более высокой температуры, чем малеиновая кислота. Объясните. Напишите возможные механизмы обеих реакций.
 2. Стереоспецифическое свободнорадикальное присоединение встречается гораздо реже, чем стереоспецифическое ионное присоединение, и является скорее всего исключением из правила. Однако при низких температурах (порядка - 70° С) *цис*-2-бутен присоединяет DBr в условиях свободнорадикального процесса, образуя *трео*-3-дейтеро-2-бромбутан; в этих же условиях *транс*-2-бутен дает соответствующий *эритро*-изомер. Какова стереохимия присоединения DBr в этих условиях? Как объяснить образование рацемического продукта в каждом случае?
 3. Укажите диены и диенофилы, при взаимодействии которых по реакции Дильса-Альдера образуются следующие соединения:



Вариант IV-6

1. Можно ли ожидать, что винилуксусная кислота будет давать лактон при нагревании с каталитическими количествами серной кислоты?
2. Каталитическое восстановление 1,2-диметилциклогексена (H_2/Pt , $25^\circ C$, растворитель CH_3COOH) дает 86% *цис*- и 14% *транс*-1,2-диметилциклогексана. Объясните образование *транс*-изомера.
3. Укажите диены и диенофилы, при взаимодействии которых по реакции Дильса-Альдера образуются следующие соединения:

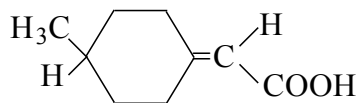


Вариант IV-7

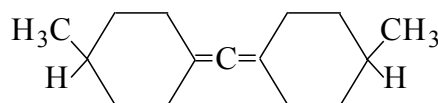
1. Могут ли структуры $CH_2=C=CBr_2$ и $BrHC=C=CHBr$ обладать оптической активностью? Объясните.
2. Синглетный карбен, присоединяясь по π -связи *цис*-2-бутена, образует производное циклопропана, которое невозможно расщепить на энантиомеры. Однако продукт присоединения триплетного карбена к *цис*-2-бутену может быть в принципе расщеплен. Объясните эти различия. Можно ли ожидать аналогичного поведения от циклобутена и циклодецена?
3. В реакции Дильса-Альдера чаще всего образуется *эндо*-продукт, реакция при более высокой температуре может приводить к большему выходу *экзо*-продукта. Объясните этот результат с точки зрения кинетического и термодинамического контроля.

Вариант IV-8

1. Можно ли разделить приведенные ниже соединения на оптически активные изомеры?



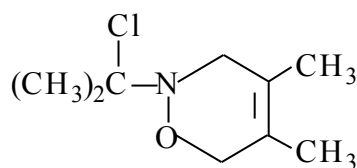
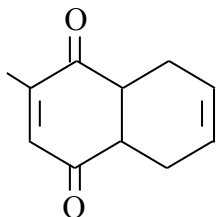
I



II

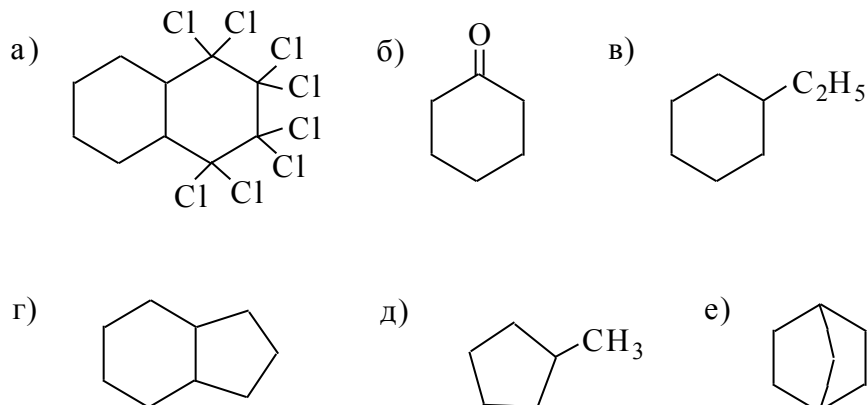
Приведите структуры возможных изомеров.

2. Рассмотрите стереохимию взаимодействия бутена-2 с хлором в воде.
3. Укажите диены и диенофилы, при взаимодействии которых по реакции Дильса-Альдера образуются следующие соединения:



Вариант IV-9

1. Какой из двух изомеров циклооктена может быть получен в оптически активной форме. Укажите элемент хиральности.
2. Каков стереохимический результат взаимодействия *цис*-3-метил-2-гексена с HCl?
3. Каждое из следующих соединений получено из ациклических соединений по реакции Дильса-Альдера, кроме одного. Укажите это соединение. Объясните, почему оно не может быть получено по реакции Дильса-Альдера.

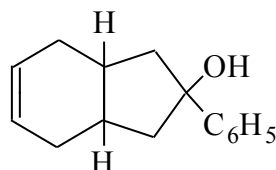


Вариант IV-10

1. Какой из изомеров (*цис*- или *транс*-) в случае $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$, $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ и $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCl}$ имеет больший дипольный момент, более высокую температуру кипения и более устойчив?
2. Рассмотрите стереохимический результат взаимодействия раствора брома в четыреххлористом углеводе с *транс*-HOOC-CH=CH-COOH.
3. *транс*-Пиперилен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$, реагируя с малеиновым ангидридом при 0°C (в бензоле), с количественным выходом дает соответствующий аддукт реакции Дильса-Альдера. В то же время *цис*-пиперилен даже после нагревания в течение 8 ч при 100°C с малеиновым ангидридом дает только 5 % аддукта. Объясните причину такого различия.

Вариант IV-11

1. Объясните, почему соединение, изображенное ниже и имеющее *цис*-конфигурацию (сочленение циклов), растворяется в сильных кислотах с образованием темно-желтого раствора ($\lambda_{\text{макс}}$ в 60%-ной H_2SO_4 386 и 427 нм), в то время как *транс*-изомер (сочленение циклов) не имеет полос поглощения выше 300 нм в 60%-ной серной кислоте.



2. Можно ли придумать другие названия для атактического, изотактического и синдиотактического полимеров, используя R,S-номенклатуру? Объясните это.
3. Укажите диены и диенофилы, при взаимодействии которых по реакции Дильса-

Альдера образуются следующие соединения:



Вариант IV-12

1. На *цис*- и *транс*-стильбены $C_6H_5CH=CHC_6H_5$ действуют следующими реагентами: а) бромом; б) надмуравьиной кислотой с последующим кислотным гидролизом полученного продукта; в) водородом над катализатором; г) перекисью водорода в присутствии четырехоксида осмия. Какие из этих реакций приводят к одному и тому же соединению для обоих изомеров, а какие нет? Объясните эти результаты с помощью механизмов реакций.
2. Какие виды изомерии Вам известны в ряду ненасыщенных алифатических соединений? Проиллюстрируйте ответ примерами.
3. Укажите диены и диенофилы, при взаимодействии которых по реакции Дильса-Альдера образуются следующие соединения:

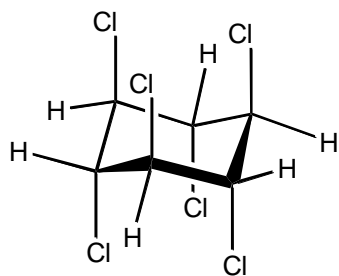


Вариант IV-13

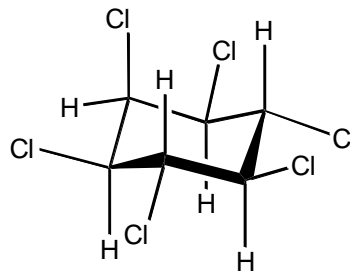
1. Лучшим расщепляющим агентом на энантиомеры для *транс*-циклооктена будет комплекс $PtCl_2$ с $H_2N-CH(CH_3)-C_6H_5$. Возможно ли расщепление *транс*-циклононена таким же образом?
2. Укажите, являются ли обе стороны двойной связи в *цис*- и *транс*- изомерах 1,2-дифенилэтилена эквивалентными, энантиотопными или диастереотопными. Покажите на примерах химических реакций.
3. Отщепляют одну молекулу HBr от $C_6H_5-CHBr-CHBr-C_6H_5$, обрабатывая это соединение раствором основания. Зная, что кинетика реакции элиминирования соответствует второму порядку, определите, во что превращается в ходе реакции каждый из изомеров исходного дибромстильбена (используйте проекции Ньюмена). Какой продукт образуется с наибольшей скоростью?

Вариант IV-14

1. Синтезируйте *цис*- и *транс*-стильбены ($C_6H_5CH=CHC_6H_5$) из 1,2-дифенилацетилена.
2. Как объяснить, что при нагревании оптически активной метилэтилуксусной кислоты её оптическая активность медленно исчезает?
3. Какие выводы относительно стереохимии E_2 -реакции могут быть сделаны, если известно, что дегидрогалогенирование соединения А при действии основания протекает исключительно медленно по сравнению с дегидрогалогенированием соединения В?



A



B