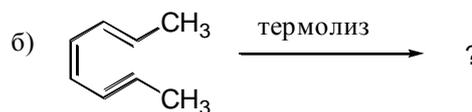
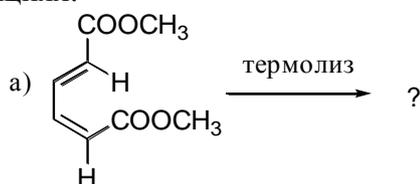


## V. Динамическая стереохимия

### Вариант V-1

1. Оксим кетона подвергнут перегруппировке Бекмана, продукт перегруппировки гидролизован. Среди продуктов гидролиза идентифицированы уксусная кислота и 2-аминобутан. Определите структуру и пространственную конфигурацию оксима кетона.
2. Гидроксилирование алкенов водным раствором перманганата калия известно как реакция Вагнера. Рассмотрите механизм реакции Вагнера и на его основе сделайте вывод о стереохимии гидроксилирования *цис*- и *транс*-изомеров 2-бутена. Приведите фишеровские проекционные формулы продуктов гидроксилирования *цис*- и *транс*-2-бутенов, обозначьте конфигурацию по R,S-номенклатуре.
3. Согласно правилам, установленным для электроциклических реакций, в случае систем, содержащих  $4q$   $\pi$ -электронов ( $q$  – целое число), разрешены термические конротаторные реакции, а в случае систем, содержащих  $4q+2$   $\pi$ -электронов, – термические дисротаторные реакции. Определите, какие продукты образуются при следующих реакциях:

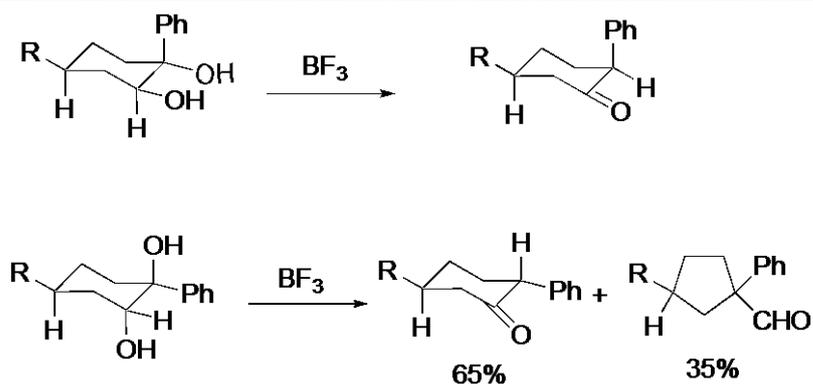


### Вариант V-2

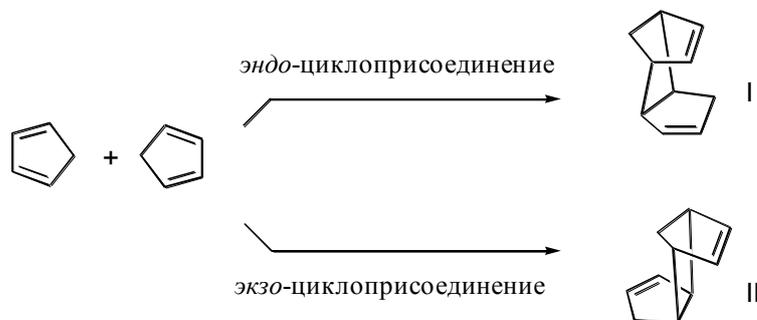
1. Укажите структуру и стереохимическую конфигурацию диолов, которые получаются при гидроксилировании 1,2-диметилциклопентена:
  - а) водным раствором перманганата калия;
  - б) 30%-ным пероксидом водорода в муравьиной кислоте.Приведите свои соображения о механизме реакций гидроксилирования в каждом случае.
2. Рассмотрите реакцию циклоприсоединения двух молекул *цис*-2-бутена, сопровождающуюся образованием 1,2,3,4-тетраметилциклобутана. Какие образуются продукты в результате:
  - а) [*супра-супра*]циклоприсоединения;
  - б) [*супра-антара*]циклоприсоединения.
3. Оптически активный (R)-2-пентанол при стоянии в водном кислом растворе теряет оптическую активность. Предложите объяснение наблюдаемому факту.

### Вариант V-3

1. Обсудите сущность соотношений между стереохимией субстрата и составом продуктов реакций:



- o*-Нитрокоричная кислота существует в виде двух стереоизомеров: один с т.пл.143°C, второй с т.пл.240°C. Каким путем можно установить, что стереоизомер с т.пл.143°C является *цис*-изомером?
- Для реакции циклоприсоединения циклопентадиена возможны 2 направления: *эндо*-циклоприсоединение с образованием соединения I и *экзо*-циклоприсоединение с образованием соединения II. Какое из направлений будет главным? Приведите свои соображения на этот счет:



### Вариант V-4

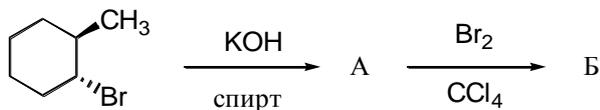
- Какой из стереоизомеров 4-*трет*-бутилциклогексанола, *цис*-изомер или *транс*-изомер будет легче ацилировать бензоилхлоридом? Обоснуйте свое утверждение.
- Какие продукты образуются в реакциях циклоприсоединения этилена и *цис*-2-бутена, протекающих по следующим стереохимическим направлениям:
  - [(*супра*)этилен – (*супра*)*цис*-2-бутен]циклоприсоединение;
  - [(*супра*)этилен – (*антара*)*цис*-2-бутен]циклоприсоединение;
  - [(*антара*)этилен – (*супра*)*цис*-2-бутен]циклоприсоединение;
  - [(*антара*)этилен – (*антара*)*цис*-2-бутен]циклоприсоединение.
- Оптически активный (*S*)-1-хлор-2-метилбутан хлорировали хлором на свету до смеси дихлорпроизводных общей формулы  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ , которую разделяли на фракции с помощью тщательной фракционной перегонки. Сколько собрано фракций? Сколько среди них оптически активных? Напишите структурные, а где необходимо, проекционные формулы Фишера для соединений, входящих в состав каждой фракции.

### Вариант V-5

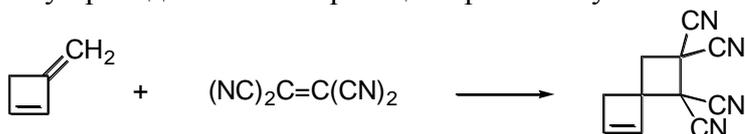
- Окись пропилена можно превратить в пропиленгликоль действием либо разбавленной кислоты, либо разбавленной щелочи. Когда исходят из оптически активной окиси пропилена, то оптически активный гликоль, получаемый после кислотного гидролиза, имеет знак оптического вращения, противоположный знаку гликоля, получаемого в результате щелочного гидролиза. Какова наиболее вероятная интерпретация этих

фактов?

2. Укажите структуру и пространственную конфигурацию соединений «А» и «Б», образующихся в результате приведенных ниже реакций из *транс*-2-бром-1-метилциклогексана. Ответ поясните.

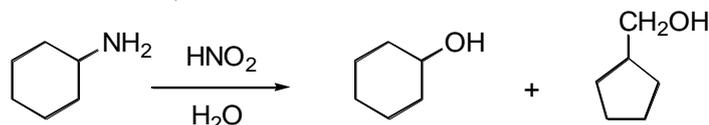


3. Объясните, почему приведенная ниже реакция протекает указанным образом:



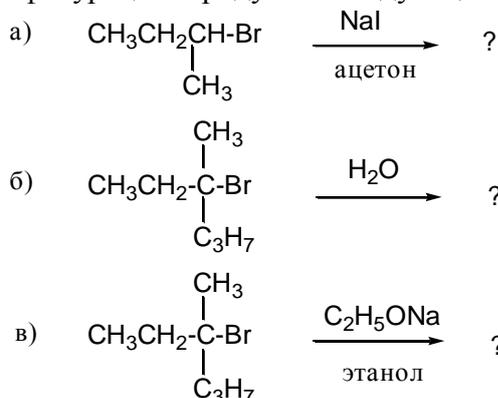
### Вариант V-6

1. Циклогексиламин при обработке азотистой кислотой превращается в смесь циклогесанола и оксиметилциклопентана.



Рассмотрите механизм реакции. Ответьте, какая конформация циклогексиламина (с экваториальным или аксиальным заместителем) благоприятна для протекания перегруппировки Демьянова. Обсудите, как будут вести себя в аналогичных условиях *цис*- и *транс*-изомеры 4-*трет*-бутилциклогексиламина.

2. Полагая, что все приведенные ниже галогеналканы находятся в оптически активной форме (например, все имеют R-конфигурацию хирального центра), укажите структуру и стереохимическую конфигурацию продуктов следующих реакций:



3. Укажите структуру и стереохимическую конфигурацию соединения, которое образуется при взаимодействии *цис*-2-бутана со смесью хлороформа и *трет*-бутилата калия.

### Вариант V-7

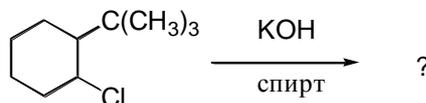
1. Укажите структуру и стереохимическую конфигурацию соединений, образующихся при гидроксировании по Вагнеру (действием водного раствора перманганата калия) малеиновой и фумаровой кислот. Обозначьте конфигурацию продуктов реакции по R,S-номенклатуре.
2. Опираясь на правило Крама, определяющее направление нуклеофильного присоединения к карбонильной группе хиральных альдегидов и кетонов, предскажите,

какой из возможных стереоизомеров будет главным продуктом в реакции (R)-2,3,3-триметилбутанала с метилмагниййодидом.

3. Димеризация двух молекул этилена с образованием циклобутана запрещена как синхронный процесс в основном состоянии и разрешена в возбужденном состоянии. Однако некоторые олефины с активированной двойной С=С связью ( $\text{CH}_2=\text{CH-CN}$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ ) вступают в реакцию циклодимеризации без облучения. На примере акрилонитрила  $\text{CH}_2=\text{CH-CN}$  рассмотрите возможный механизм циклодимеризации в основном состоянии и на его основе предскажите конфигурацию образующихся циклодимеров.

## Вариант V-8

1. Укажите структуру и стереохимическую конфигурацию соединений, образующихся в реакции присоединения брома к *цис*- и *транс*-изомерам 3-гексена. Обозначьте конфигурацию продуктов реакции по R,S-номенклатуре.
2. (-)-Эритроза ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$ ) дает положительную пробу с реактивом Толленса и окисляется бромной водой в оптически активную кислоту  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_5$ , обработка которой уксусным ангидридом дает соединение  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8$ . Восстановление эритрозы приводит к оптически неактивному соединению формулы  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4$ . (-)-Треоза, изомер эритрозы, ведет себя аналогично, за исключением того, что восстановление приводит к образованию оптически активного соединения  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Предложите для (-)-эритрозы и (-)-треозы структуру и стереохимическую конфигурацию. Приведите схемы указанных выше реакций.
3. Укажите структуру получающихся непердельных соединений и дайте оценку легкости протекания реакции дегидрохлорирования в случае *цис*- и *транс*-изомеров 1-*трет*-бутил-2-хлорциклогексана.

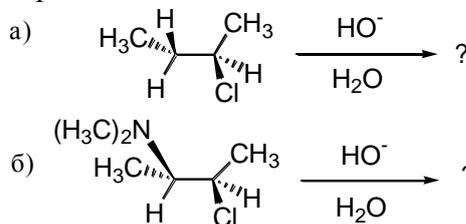


## Вариант V-9

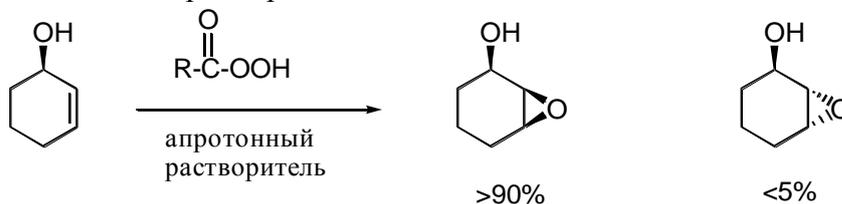
1. Укажите структуру и стереохимическую конфигурацию соединений, образующихся при обработке fumaric acid:
  - а) водным раствором перманганата калия;
  - б) пероксидом водорода в муравьиной кислоте.Обозначьте конфигурацию продуктов по R,S-номенклатуре.
2. Оптически активный (R)-2-хлорбутан в условиях свободнорадикального замещения хлорировали до смеси дихлорбутанов, которую разделяли тщательной фракционной перегонкой. Сколько всего собрано фракций? Сколько среди них оптически активных фракций? Приведите структурные, а где необходимо, проекционные формулы Фишера соединений, входящих в состав каждой фракции.
3. Какова стереохимическая конфигурация 2-метоксибутана, полученного следующими способами:
  - а) взаимодействием (R)-2-бромбутана с метилатом натрия;
  - б) взаимодействием (R)-2-бутанола с металлическим натрием и последующей обработкой полученного алкоголята бромметаном.

## Вариант V-10

1. Рассмотрите механизм приведенных ниже реакций и предскажите стереохимическую конфигурацию продуктов реакций:



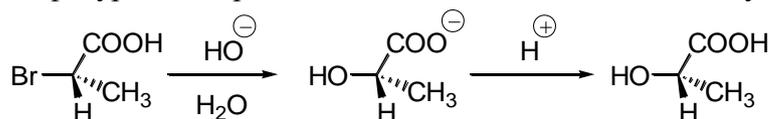
2. В соответствии с правилами Вудворда-Хоффмана фотоциклоприсоединение двух идентичных олефинов разрешено как синхронный *супра*-поверхностный процесс. Укажите структуру и конфигурацию фотоциклодимеров *транс,транс*-2,4-гептадиена.
3. Эпоксидирование рацемического циклогексенола-3 надкислотой в апротонном растворителе приводит к преимущественному (более 90%) образованию одного из двух возможных диастереомеров.



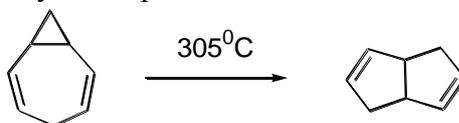
Предложите объяснение наблюдаемому факту.

## Вариант V-11

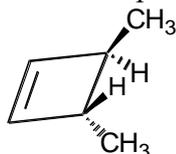
1. Реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода обычно протекают с обращением конфигурации или с рацемизацией. Однако известно, что оптически активная 2-бромпропионовая кислота подвергается щелочному гидролизу с сохранением конфигурации. Предложите объяснение наблюдаемому факту.



2. Предложите механизм следующей реакции:



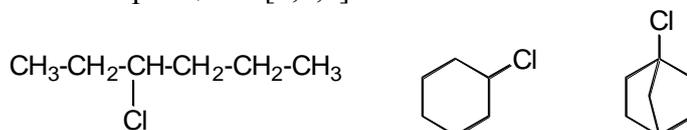
3. В случае *транс*-1,2-диметил-3-циклобутена возможны две конротаторные реакции раскрытия цикла, разрешенные термически правилами отбора.



Какие продукты образуются в каждом случае? Можно ли ожидать, что эти продукты будут получаться в равных количествах?

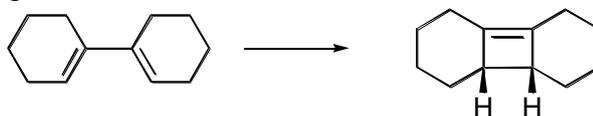
## Вариант V-12

1. Дайте оценку легкости нуклеофильного замещения атома хлора в 3-хлоргексане, хлорциклогексане и 1-хлорбицикло[2,2,1]гептане.



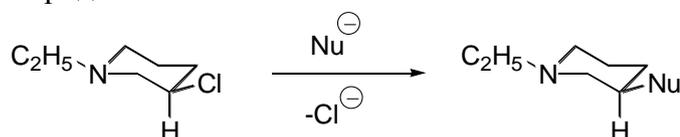
Укажите причины изменения химической активности атома хлора в ряду рассматриваемых соединений.

2. Какие соединения образуются при взаимодействии с бромом фумаровой и малеиновой кислот? Приведите проекционные формулы Фишера для этих соединений и обозначьте конфигурацию по R,S-номенклатуре.
3. Каким путем, конротаторным или дисротаторным, протекает приведенная ниже электроциклическая реакция?



## Вариант V-13

1. Скорость нуклеофильного замещения атома хлора в N-этил-3-хлорпиперидине не зависит от природы нуклеофила и в 10000 раз превышает скорость замещения хлора гидроксид-анионом в хлорциклогексане. Рассмотрите механизм реакции и на его основе дайте объяснение наблюдаемому анхимерному ускорению замещения хлора в N-этил-3-хлорпиперидине.

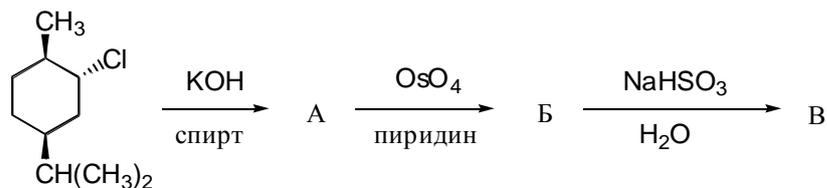


2. Предложите путь химической корреляции конфигурации (+)-винной кислоты с конфигурацией (R)-(+)-глицеринового альдегида.
3. Какое соединение образуется в результате приведенной ниже реакции?



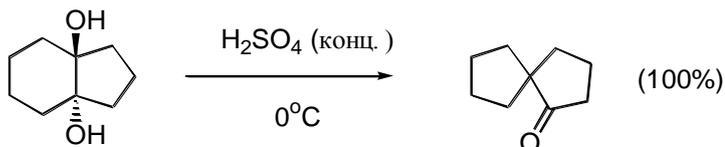
## Вариант V-14

1. Согласно правилам отбора, установленным для электроциклических реакций, в случае систем с числом  $\pi$ -электронов  $4q+2$  ( $q$  – целое число) разрешены термические дисротаторные и фотохимические конротаторные реакции. Предскажите результат термической и фотохимической реакций для полностью *цис*-циклодекапентаена.
2. Предложите путь химической корреляции конфигурации (+)-молочной кислоты с конфигурацией (S)-(+)-аланина.
3. Укажите структуру и стереохимическую конфигурацию соединений А-В в приведенной ниже схеме реакций.

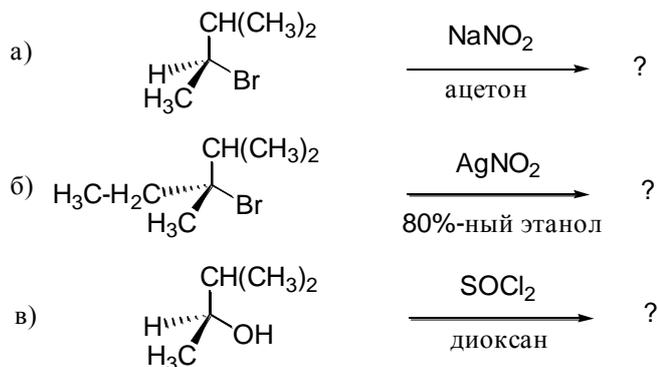


### Вариант V-15

1. Рассмотрите механизм и на его основе интерпретируйте результат приведенной ниже реакции.



2. Укажите структуру и стереохимическую конфигурацию продуктов следующих реакций:



3. Молекула *o*-бензохинона содержит две 1,3-диеновые системы, за счет которых может вступать в реакцию Дильса-Альдера. Какие соединения могут образоваться при взаимодействии *o*-бензохинона с *цис*-1,2-дицианоэтиленом?