

Е.А. Ивлева, Ю.Н. Климович

ХИМИЯ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ И КАРКАСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Сборник задач и упражнений

2-е издание, дополненное и переработанное

Самара
Самарский государственный технический университет
2018

Ка ф е д р а «Органическая химия»

Е.А. ИВЛЕВА
Ю.Н. КЛИМОЧКИН

ХИМИЯ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ И КАРКАСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Сборник задач и упражнений

2-е издание, дополненное и переработанное

Самара
Самарский государственный технический университет
2018

Печатается по решению редакционно-издательского совета СамГТУ

УДК 547 (075.8)

ББК 24.235я73

И 255

Ивлева Е.А.

И 255 Химия алициклических и каркасных соединений: сборник задач и упражнений, 2-е издание, дополненное и переработанное / *Е.А. Ивлева, Ю.Н. Климочкин*. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2018. – 58 с.

В сборнике приводятся задачи и упражнения по изомерии, номенклатуре, способам получения и химическим свойствам алициклических и каркасных соединений. Сборник предназначен для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия», для магистров, обучающихся по специальности 04.04.01 «Химия», а также для студентов, занимающихся углубленным изучением органической химии.

УДК 547 (075.8)

ББК 24.235я73

И 255

Рецензент: д. хим. наук, доцент В.А. Осянин

© Е.А. Ивлева, Ю.Н. Климочкин, 2018

© Самарский государственный
технический университет, 2018

ОБОЗНАЧЕНИЯ РАДИКАЛОВ

Ac	MeC(=O), ацетил
Bu	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ , <i>n</i> -бутил
t-Bu	Me ₃ C, <i>трет</i> -бутил
Et	C ₂ H ₅ , этил
Me	CH ₃ , метил
i-Pr	(CH ₃) ₂ CH, изопропил
Ph	C ₆ H ₅ , фенил
Ts	4-MeC ₆ H ₄ SO ₂ , <i>n</i> -толуолсульфонил (тозил)

ПЕРЕЧЕНЬ ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ДМФА/DMF	Диметилформаид
ДЭГ	Диэтиленгликоль
ЛДА/LDA	Диизопропиламид лития
ТГФ/THF	Тетрагидрофуран
m-CPBA	m-Хлорпербензойная кислота
NBS	N-Бромсукцинимид
py	Пиридин

ПРЕДИСЛОВИЕ

Задача настоящего сборника состоит в том, чтобы выработать у студентов, изучающих химию алициклических и каркасных соединений, логику мышления в процессе решения задач, научить самостоятельно решать сложные химические задачи, осмысленно используя и закрепляя теоретический материал.

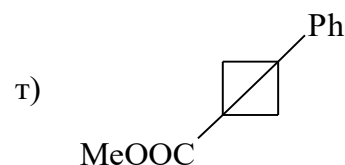
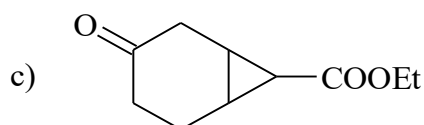
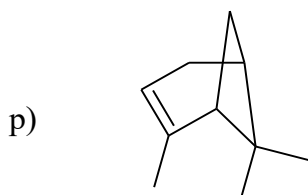
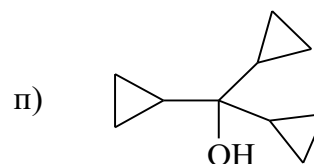
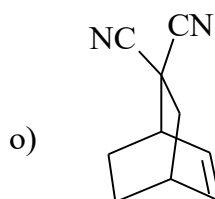
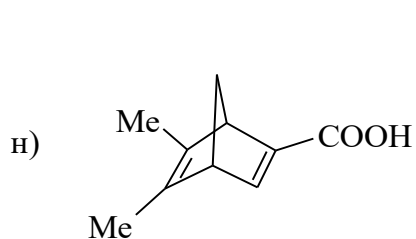
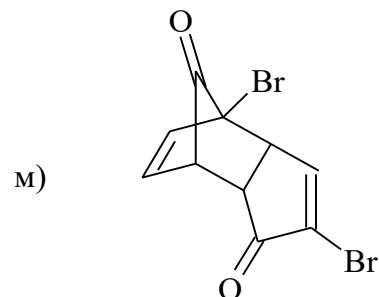
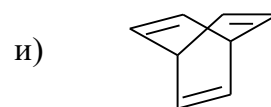
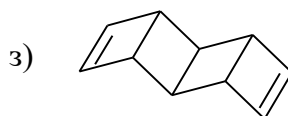
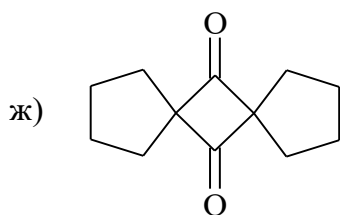
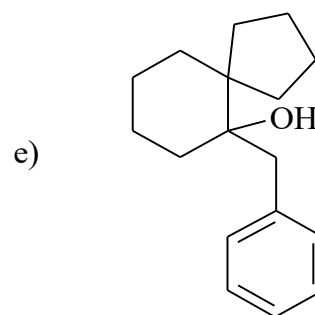
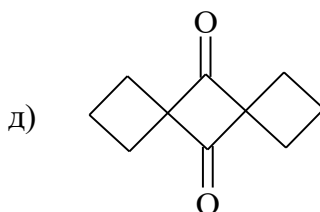
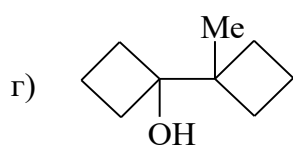
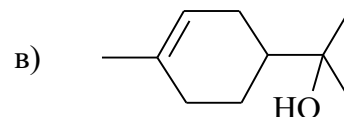
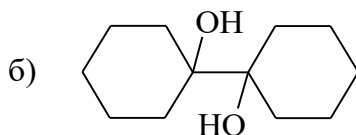
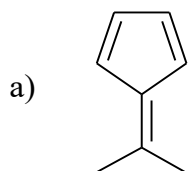
Настоящий сборник задач и упражнений ориентирован на студентов основного университетского курса по дисциплине «Химия алициклических и каркасных соединений» специализации «Органическая химия» специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия» и магистрантов, обучающихся по специальности 04.04.01 «Химия».

Пособие предназначено для подготовки к экзамену по дисциплине «Химия алициклических и каркасных соединений» и выполнения курсовой работы по данной дисциплине.

Надеемся, что данный сборник задач будет приносить пользу обучающимся, послужит связующим звеном между теоретическим курсом и лабораторным практикумом, поможет организовать самостоятельную работу в аудитории и дома.

1. НОМЕНКЛАТУРА, ИЗОМЕРИЯ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ И КАРКАСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Назовите по систематической номенклатуре следующие соединения:



2. Напишите структурные формулы следующих соединений:

а) 2,2-диметил-3-(2-метил-1-пропенил)циклопропан-1-карбоновая кислота

б) циклогекса-2,5-диен-4-он

в) циклогепта-2,4,6-триенон

г) 1,1'-дициклобутенил

д) [4.4.4]пропеллан

е) 1-азабицикло[2.2.2]октан

ж) трицикло[4.4.0.0^{3,7}]декан

з) 3,7-диаза-2,4,6,8-тетрафенилбицикло[3.3.1]нонан-9-он

3. Напишите структурные формулы следующих соединений. Для каких соединений характерна энантиомерия?

а) бицикло[2.2.2]октан-2,5-дион

б) бицикло[2.2.2]октан-2,5,7-трион

в) трицикло[3.3.1.1^{3,7}]декан-2,6-дион

г) спиро[4,4]нонан-1,7-дион

д) спиро[4,5]декан-1,7,9-трион

4. Представьте все возможные стереоизомеры дизамещенных циклоалканов:

а) 1-бром-3-метилциклобутан

б) 1-метил-2-метоксициклопентан

в) 1,3-дихлорциклогексан

5. Сколько стереоизомеров существует у трицикло[8.4.0.0^{3,8}]тетрадекана. Дайте изображения изомеров.

6. Изобразите структуры всех возможных циклических углеводов общей формулы C₆H₁₂.

7. Напишите структурные формулы соединений:

а) 1,3-дибромциклопентан (включая все возможные стереоизомеры);

б) 1,2,3-триэтилциклопропан (включая все возможные стереоизомеры);

в) 3-бром-1,1-диметилциклопентан (включая все возможные стереоизомеры);

г) 1,2,3,4,5-пентаэтилциклопентан;

д) 1,1-диэтил-2-(трибромметил)-циклогексан;

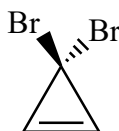
е) (3R,5R)-3-вторбутил-3,5-диэтил-1-бромциклопентен-1.

8. Назовите соединения по систематической номенклатуре:

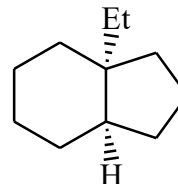
а)



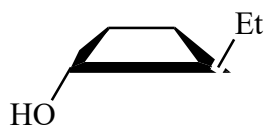
в)



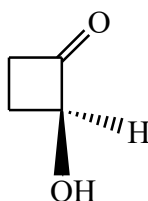
д)



б)



г)



е)



2. НАПРЯЖЕНИЕ В АЛИЦИКЛАХ

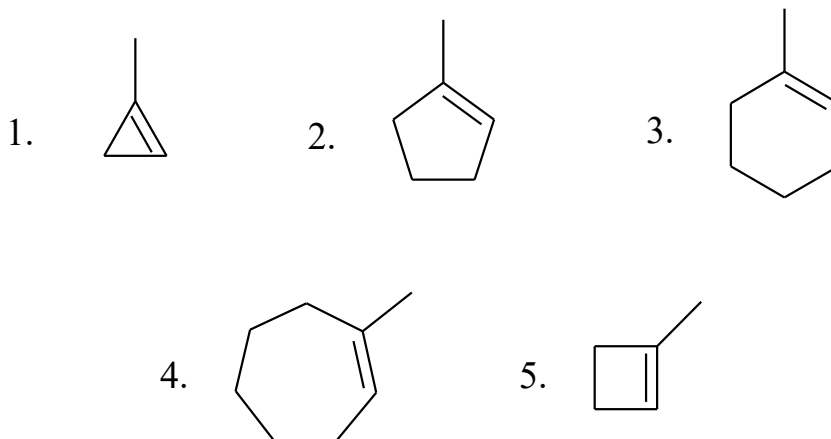
1. Какой изомер в приведенных парах является более устойчивым? Ответ поясните.

- а) *цис*-1,2-диэтилциклопропан и *транс*-1,2-диэтилциклопропан;
б) *цис*-1,3-диметилциклобутан и *транс*-1,3-диметилциклобутан.

2. Как изменяется значение химического сдвига протонов в ряду от циклопропана до циклогексана? Ответ поясните.

- а) уменьшается;
б) увеличивается;
в) не изменяется.

3. Расположите в порядке увеличения реакционной способности нижеприведенные циклоалкены в реакции комплексообразования с ионом серебра. Ответ поясните.



4. Расположите следующие *транс*-циклоалкены в порядке уменьшения скорости реакции рацемизации. Ответ поясните.

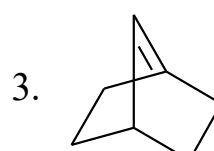
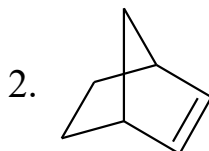
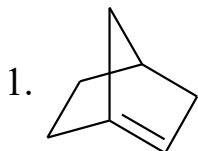
- а) *транс*-циклононен

б) *транс*-циклогептен

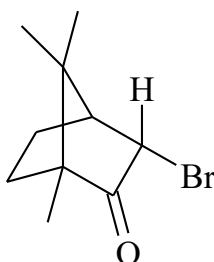
в) *транс*-циклодецен

г) *транс*-циклооктен

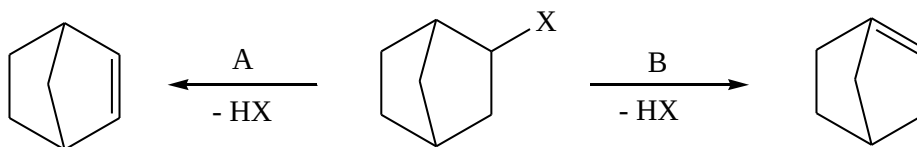
5. Какие из нижеприведенных изомеров норборнена являются за-
прещенными? Ответ поясните.



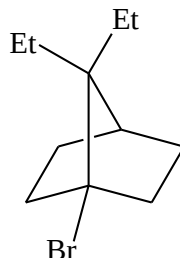
6. Почему бромкамфора не подвергается дегидробромированию?



7. По какому пути, А или В, протекают следующие реакции?



8. Почему представленный ниже бромид инертен к действию во-
ды и гидроксид-иона:



9. Оцените энергии напряжения циклодекана и *транс*-декалина, опираясь на экспериментальные данные о ΔH_f° (ккал/моль): -36.9 и -43.5, соответственно.

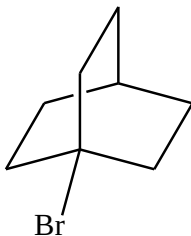
10. Опираясь на экспериментальные данные о ΔH_f° (ккал/моль), вычислите энергии напряжения в следующих углеводородах: бициклопропан (30.93), бицикло[2.2.1]гептан (-13.12), трицикло[4.1.0.0^{2,4}]гептан (35.66), трицикло[2.2.1.0^{2,6}]гептан (19.62).

11. Сравните длину связи C=O в следующих парах соединений:

- а) в циклопропеноне или циклопропаноне
- б) в циклопентадиеноне или циклопентаноне

12. Относительные скорости присоединения метанола (при кислотном катализе) к *цис*- и *транс*-циклооктенам различаются более, чем на три порядка. Какой из стереоизомеров более активен и почему?

13. Указанный ниже третичный бромид проявляет чрезвычайно низкую активность в реакциях S_N1 по сравнению с *трет*-бутилбромидом. Объясните различие реакционной способности.

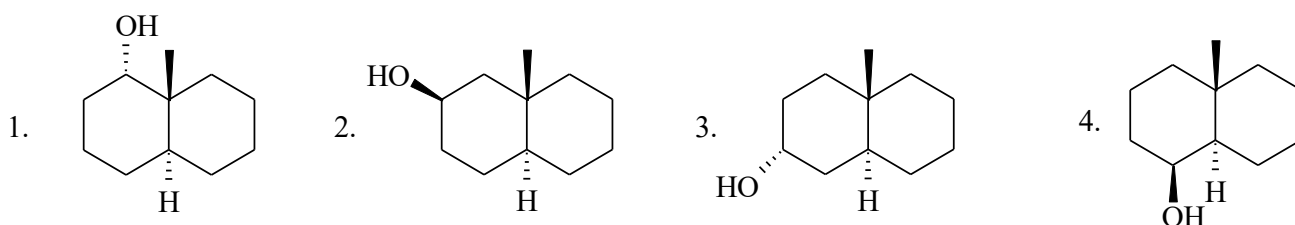


3. КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

1. Изобразите предпочтительные конформации *цис*- и *транс*-4-*трет*-бутилциклогексанолов. Объясните различие относительных скоростей реакций этих соединений со следующими реагентами:

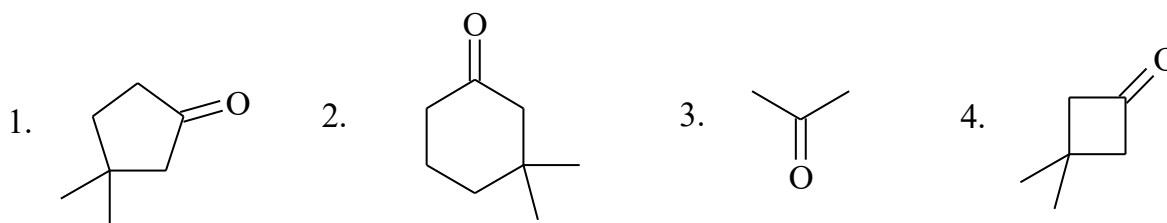
- а) ацилирование уксусным ангидридом;
- б) окисление оксидом хрома (VI).

2. Расположите приведенные ниже спирты в порядке уменьшения скорости окисления хромовой кислотой:

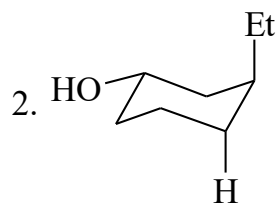
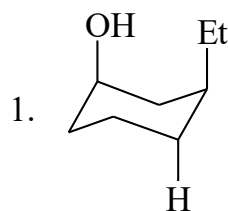


3. Изобразите предпочтительную конформацию *транс*-бицикло[4.4.0]декана. Могут ли кольца в этом соединении находиться в твист-конформации?

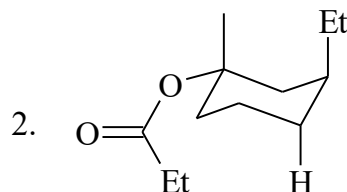
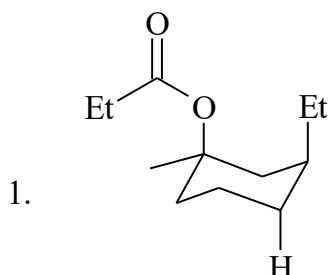
4. Расположите в ряд по уменьшению скорости восстановления следующие кетоны (NaBH_4 , *i*-PrOH):



5. Какой из спиртов будет быстрее окисляться оксидом хрома (VI)? Ответ поясните.



6. Какой из приведенных ниже сложных эфиров будет медленнее подвергаться щелочному гидролизу?

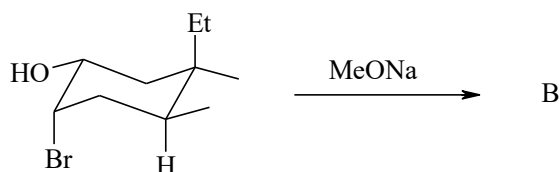
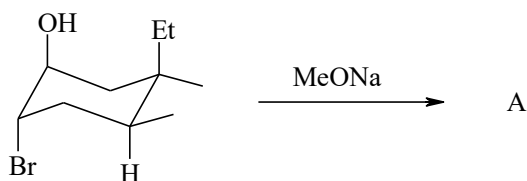


7. Объясните, почему при присоединении HOBr , Br_2 и RSCl (сульфенилхлориды) к циклоалкенам происходит образование исключительно диаксиальных производных. Ответ проиллюстрируйте на примере одной из реакций.

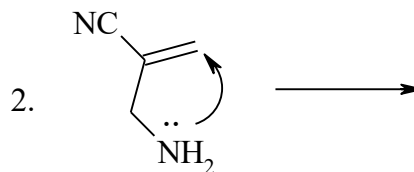
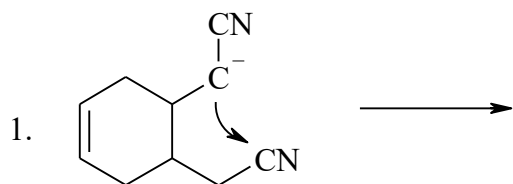
8. Сравните по кислотности:

- а) циклогексан-1,3-дион и бицикло[2.2.2]октан-2,6-дион;
- б) 2-нитропропан и нитроциклопропан.

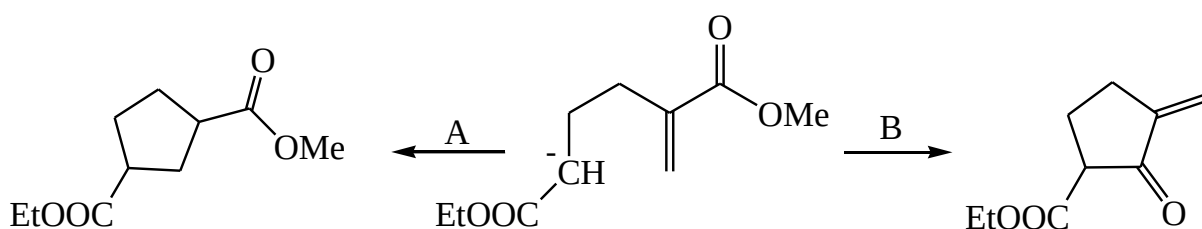
9. Напишите продукты реакций:



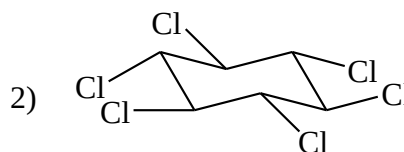
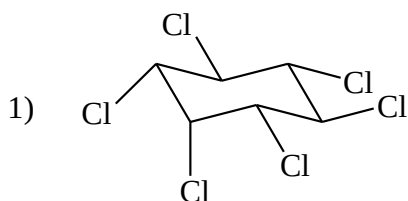
10. Какой процесс разрешен согласно правил Болдуина? Классифицируйте приведенные реакции.



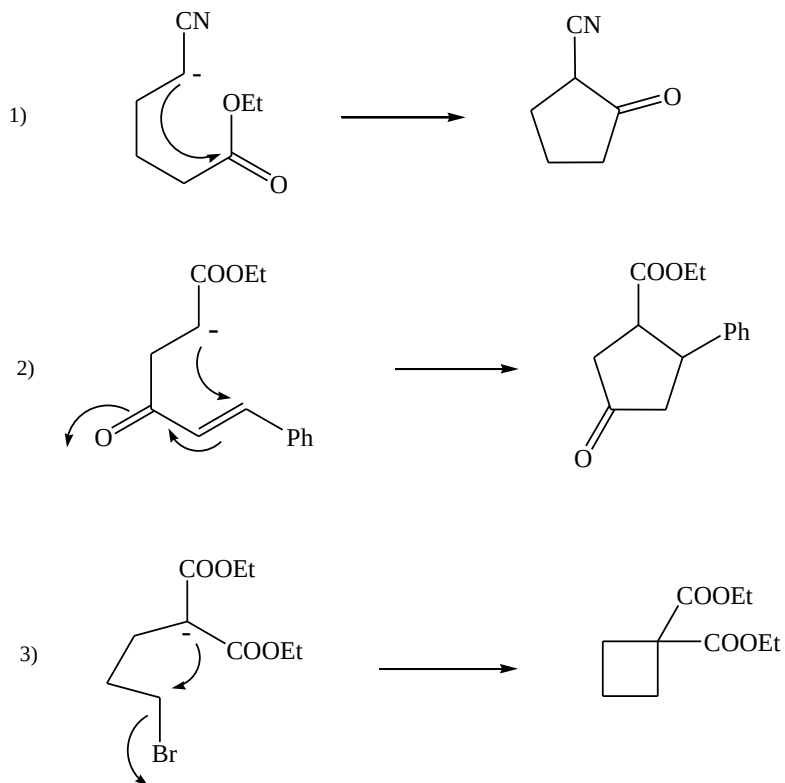
11. По какому пути пойдет циклизация? Классифицируйте приведенные реакции.



12. Соединение **1** претерпевает однократное дегидрохлорирование при действии основания в 10^4 раз быстрее, чем соединение **2**. Какой фактор (факторы) так резко увеличивает активность гексахлорида **1** по сравнению с гексахлоридом **2**?



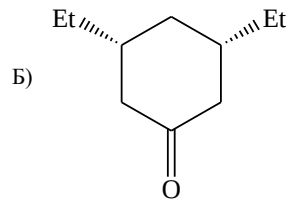
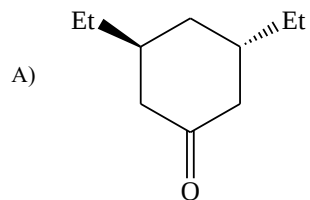
13. Классифицируйте приведенные реакции.



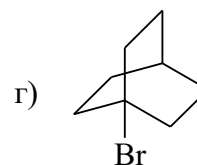
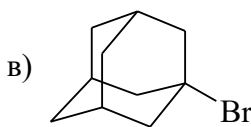
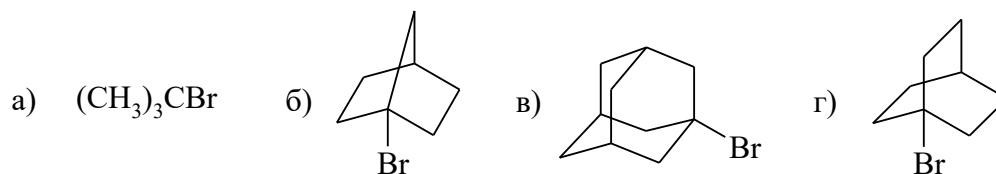
14. Основываясь на представлениях о механизме реакций присоединения, определите структуру и стереохимию продуктов следующих реакций:

- 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.

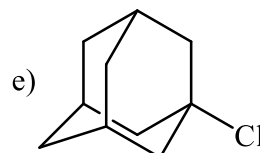
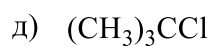
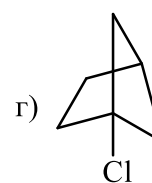
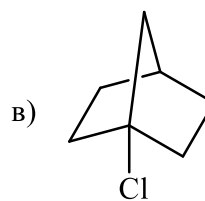
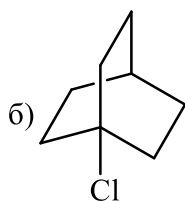
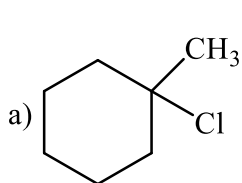
15. Какое из представленных ниже соединений, А или Б, будет быстрее реагировать с этиленгликолем в кислой среде с образованием циклического ацетала?



16. Расположите в ряд по увеличению относительной скорости сольволиза следующие бромиды:

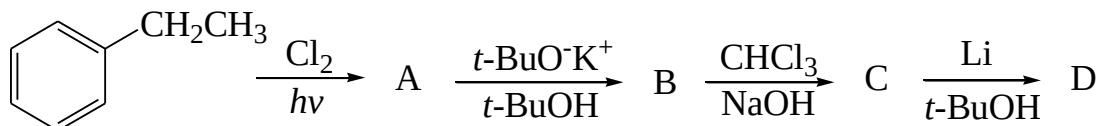


17. Расположите в ряд по уменьшению относительной скорости сольволиза следующие хлориды:

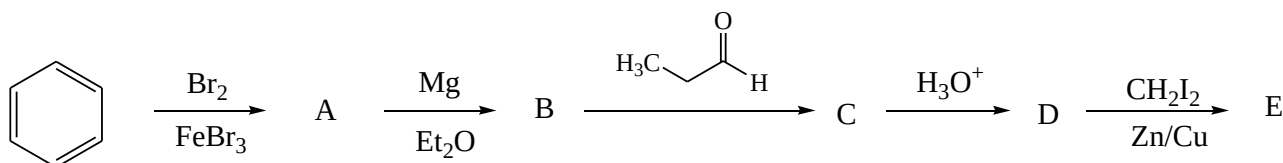


4. СПОСОБЫ ПОСТРОЕНИЯ МОНОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

1. Предложите структуры соединений A-D.



2. Расшифруйте цепочку превращений:

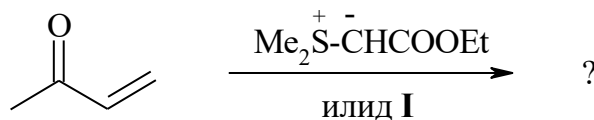


3. Получите циклопропилбромид исходя из малонового эфира, 1,2-дибромэтана и других необходимых реагентов, используя на последней стадии реакцию Бородина-Хунсдиккера.

4. Синтезируйте циклобутилметанол из малонового эфира.

5. Получите циклобутанол из 1,3-дитиана, 1-бром-3-хлорпропана и неорганических соединений.

6. Каков результат реакции винилметилкетона с илидом I?

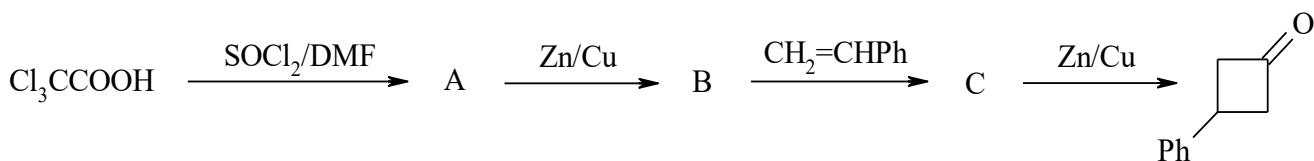


7. Исходя из малонового эфира, метанола и других необходимых нециклических реагентов, получите 2,3-диметилциклобутанол.

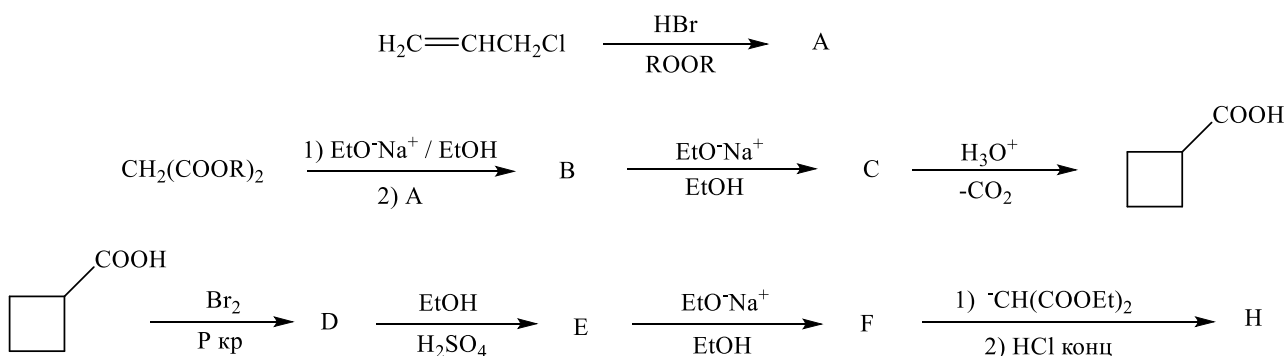
8. Осуществите превращение циклобутанкарбоновой кислоты в циклобутиламин в одну стадию.

9. Исходя из глутаровой кислоты, получите цикlopентандион-1,2.

10. Расшифруйте схему превращений:



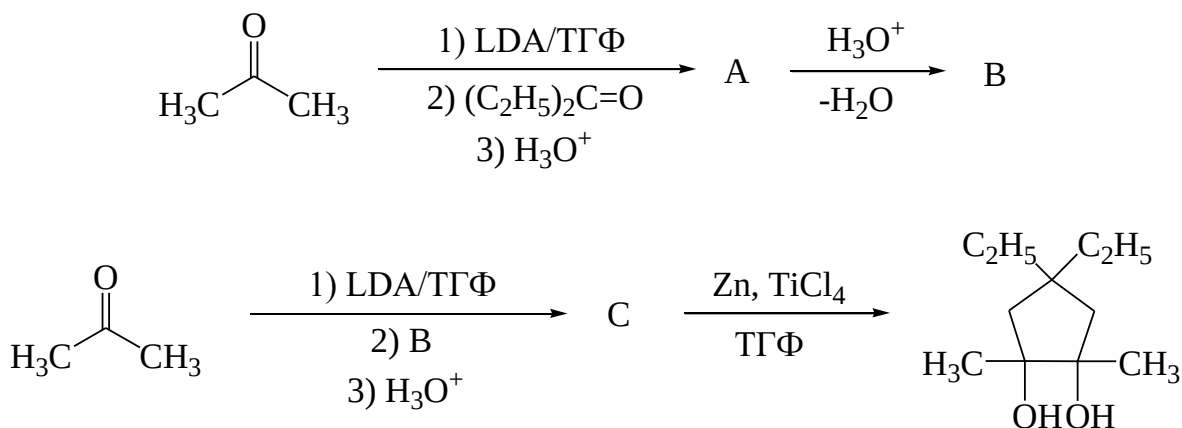
11. Напишите структуры промежуточных продуктов.



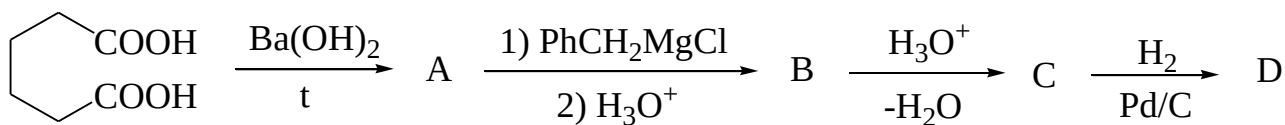
12. Напишите продукты реакции Дильса-Альдера акрилонитрила со следующими диенами:

- 1,2-диметиленциклогексан;
- 1,4-диметилциклогекса-1,3-диен;
- 1-винилциклогексен.

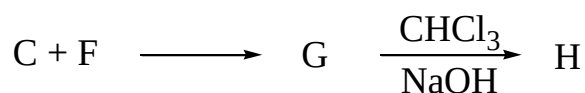
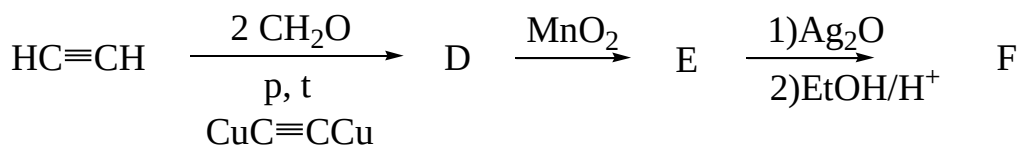
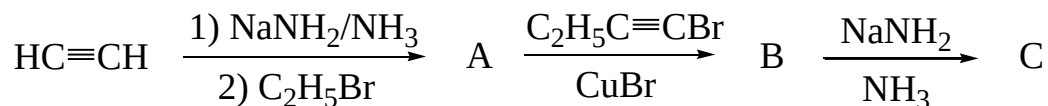
13. Напишите структурные формулы промежуточных продуктов:



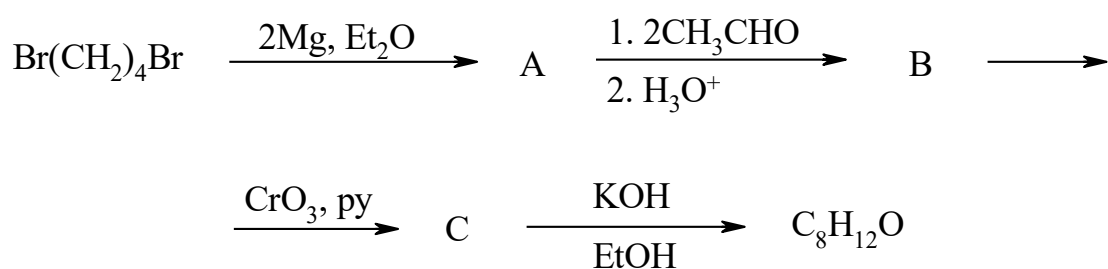
14. Расшифруйте цепочку превращений



15. Напишите структуры продуктов А-Н.



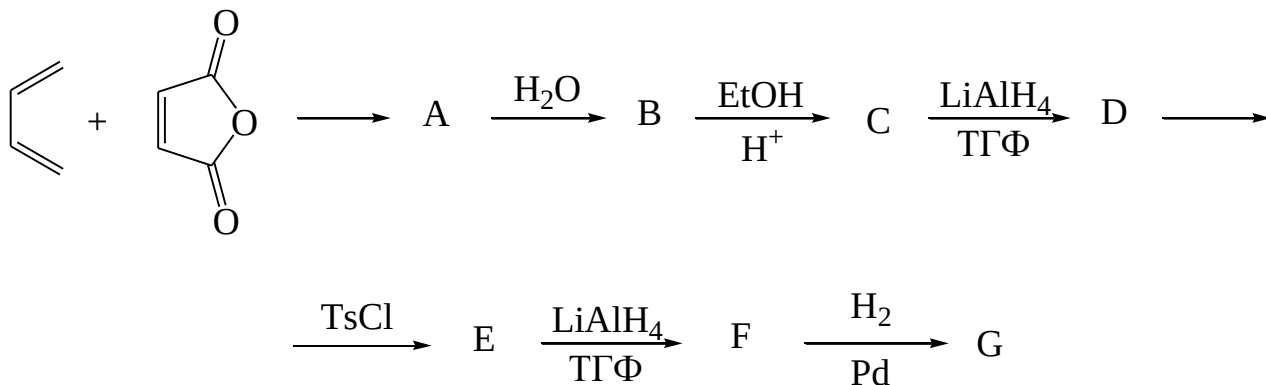
16. Расшифруйте цепочку превращений. Последняя стадия – внутримолекулярная альдольно-кетоновая конденсация.



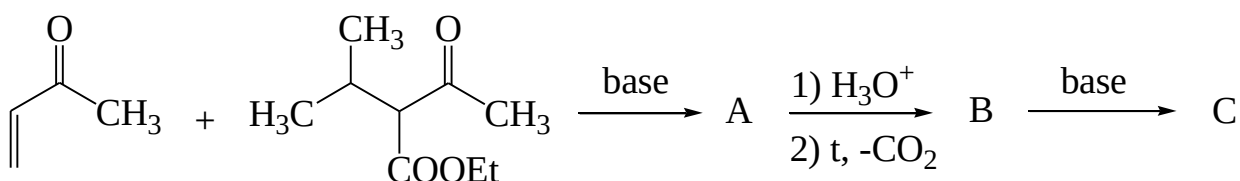
17. Синтезируйте димедон из ацетона и малонового эфира, и затем введите его в реакцию с метилвинилкетонem в щелочной среде.

18. Осуществите синтез диэтилового эфира 4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты, исходя из этанола, малеиновой кислоты и неорганических реагентов.

19. Расшифруйте цепочку превращений.

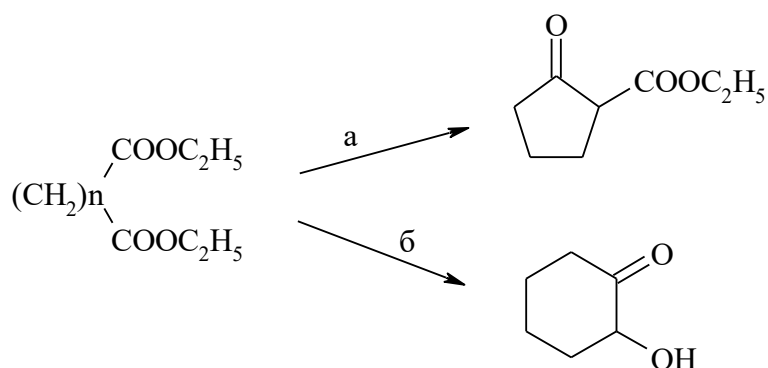


20. Напишите структуры соединений А-С:



21. С помощью малеинового ангидрида, бутадиена-1,3 и неорганических реагентов синтезируйте *цис*-1,2-диаминоциклогексан.

22. Осуществите превращения. Приведите механизмы реакций.

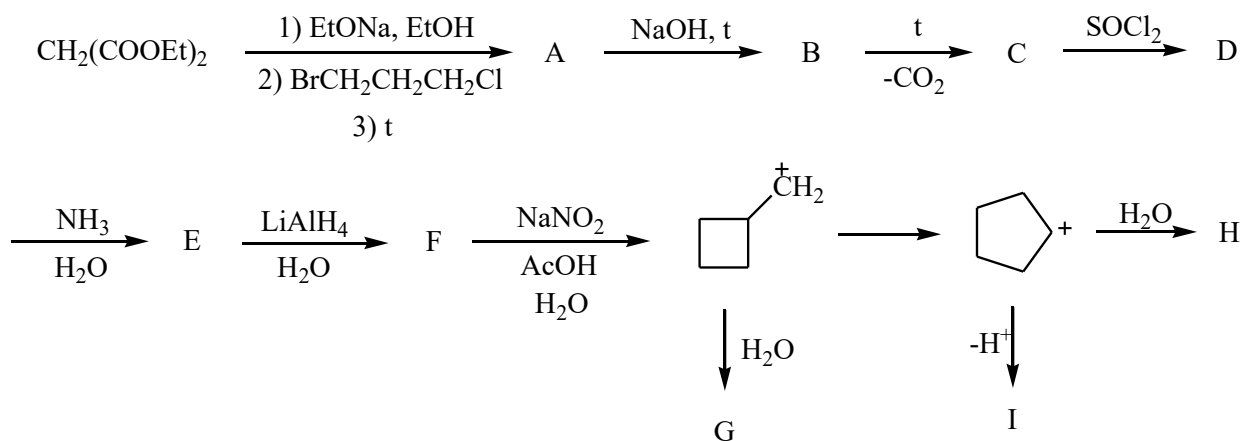


23. Синтезируйте *цис*-1,4-диметилциклогексан, используя в качестве исходных соединений циклогекса-1,3-диен и малеиновый ангидрид.

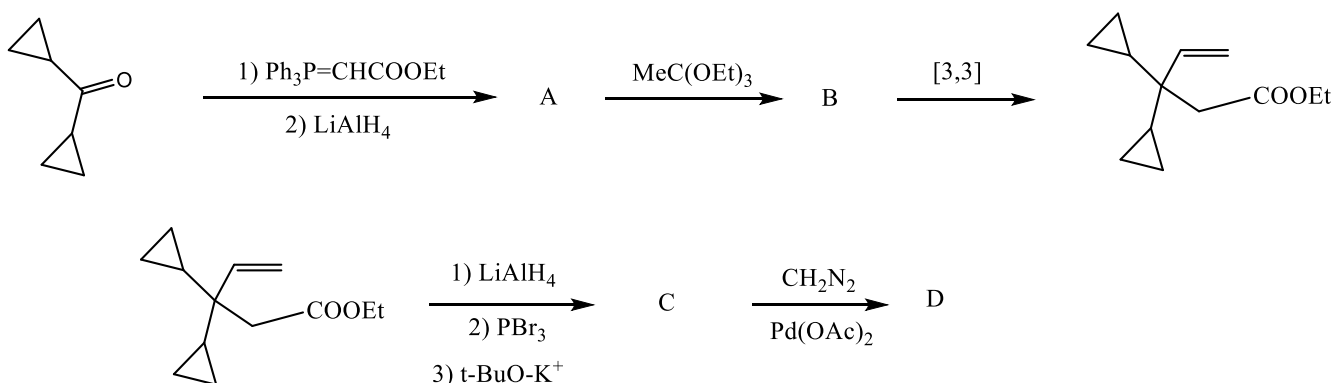
24. Предложите схему синтеза 2,2-диметил-3-(2-метил-1-пропенил)-1-циклопропанкарбоновой кислоты из ацетилена, ацетона и диазоуксусного эфира.

25. Предложите схему синтеза метилциклопропилкетона. Из него в две стадии синтезируйте циклопропилацетилен.

26. Расшифруйте схему превращений:



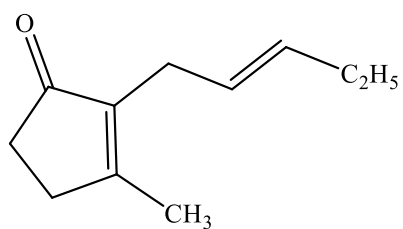
27. Напишите структуры соединений A-D:



28. Предложите способ получения Z-жасмона из:

а) бутан-1,4-диаль, пропан-1,3-дитиола, йодистого метила, бутана-1, окиси этилена и других необходимых реагентов;

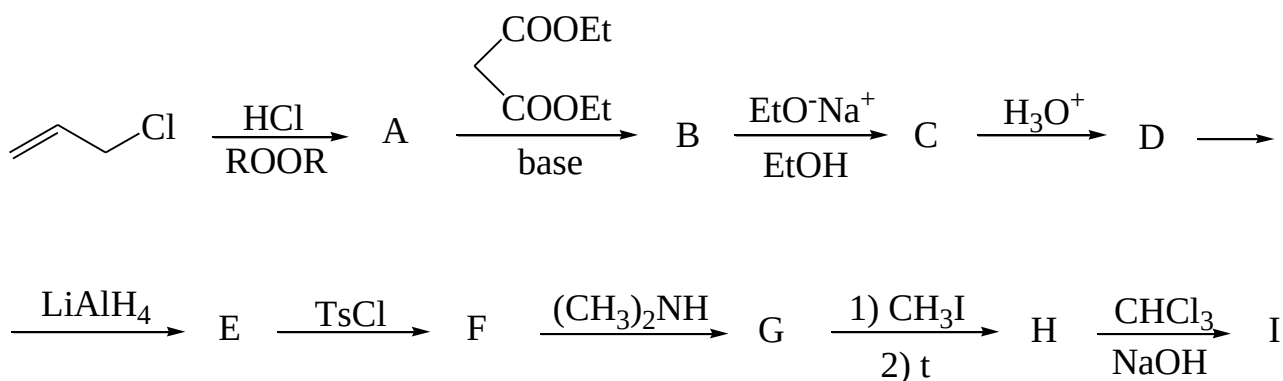
б) бутина-1, формальдегида, ацетона, бромацетона и других необходимых реагентов.



Z - жасмон

5. МЕТОДЫ ПОСТРОЕНИЯ БИЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

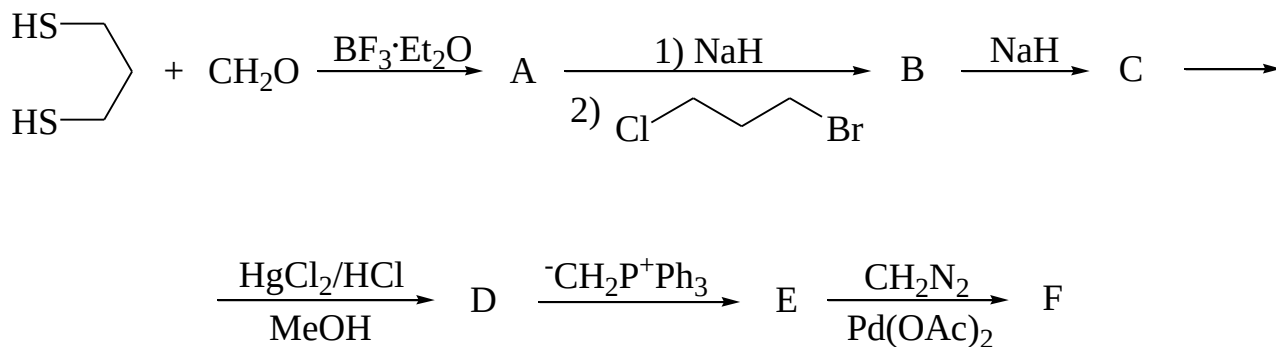
1. Расшифруйте цепочку превращений:



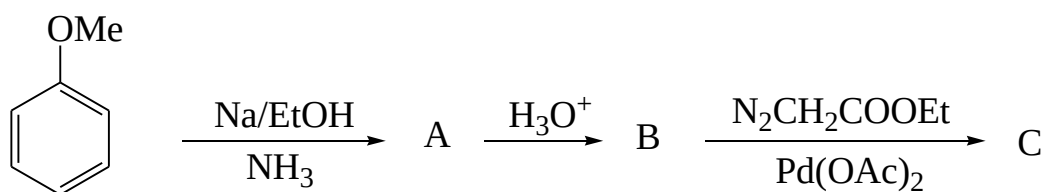
2. Предложите способ синтеза:

- норкарана из циклогексена;
- трицикло[3.2.1.0^{2,4}]октана из норборнена.

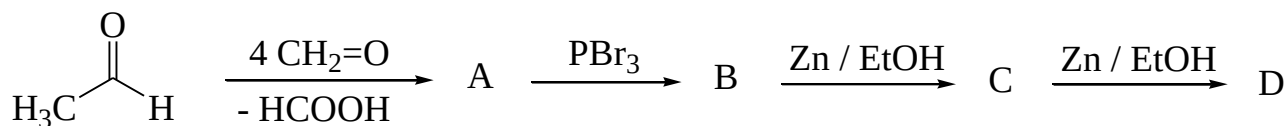
3. Напишите структуры промежуточных и конечного соединений:



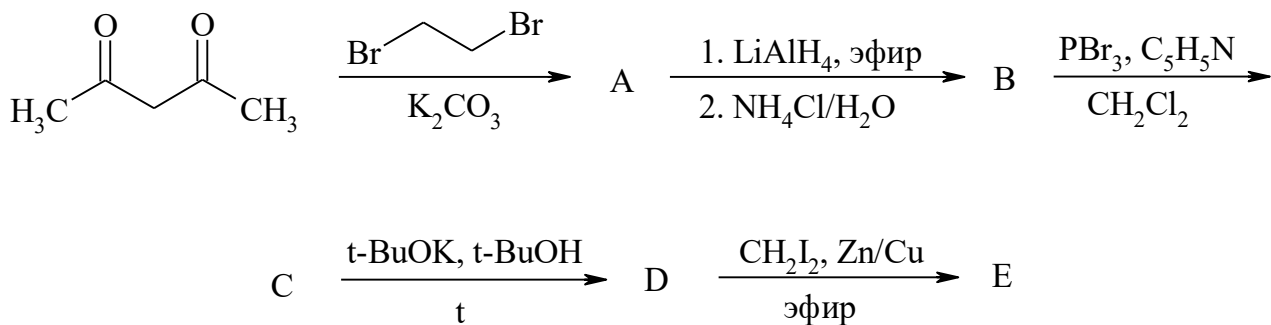
4. Предложите структуры соединений А-С.



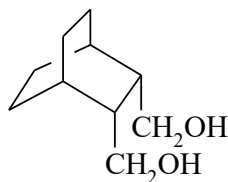
5. Укажите структуры соединений А-Д.



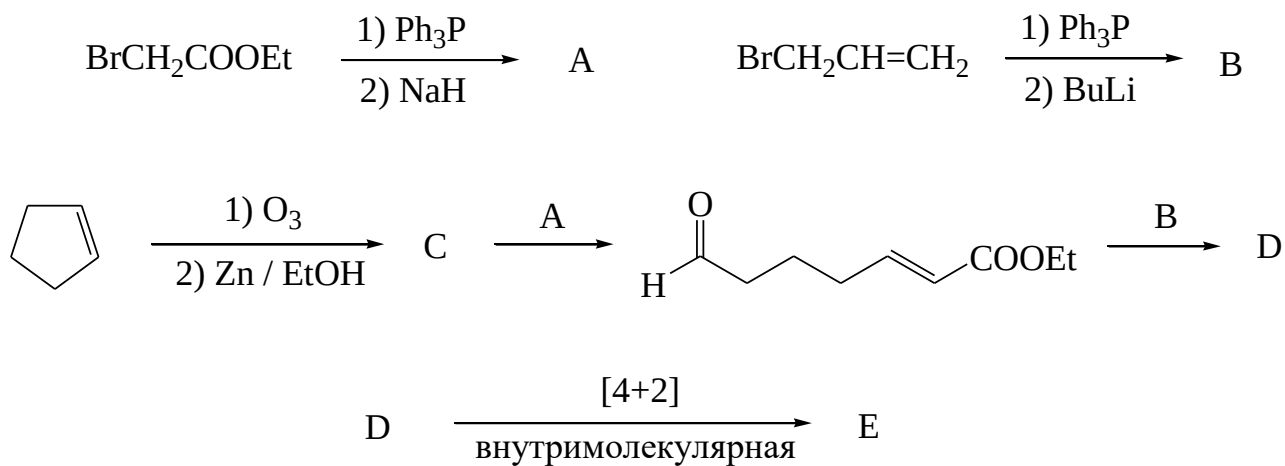
6. Расшифруйте цепочку превращений:



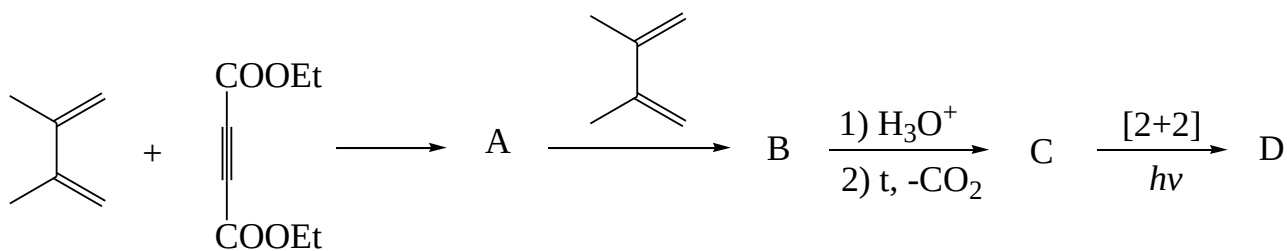
7. В распоряжении имеются циклогексен, малеиновый ангидрид и другие необходимые реагенты. Предложите метод синтеза соединения А.



8. Напишите структуры соединений А-Е.

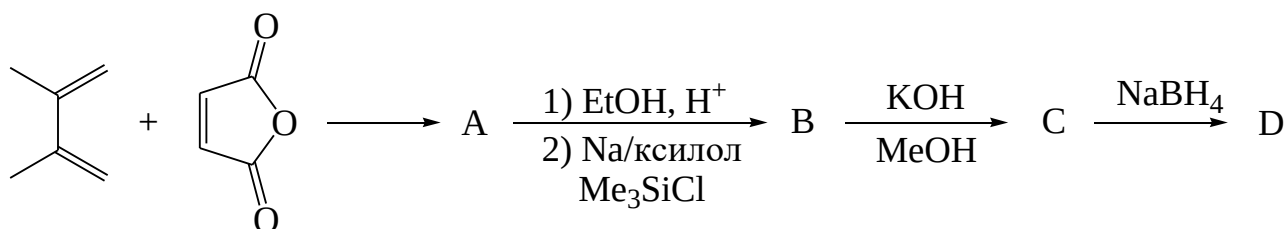


9. Каковы структуры промежуточных и конечного соединений?

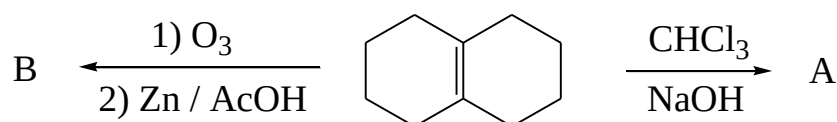


10. Получите 7,7-диметилбицикло[4.1.0]гептан из циклогексена и других необходимых реагентов.

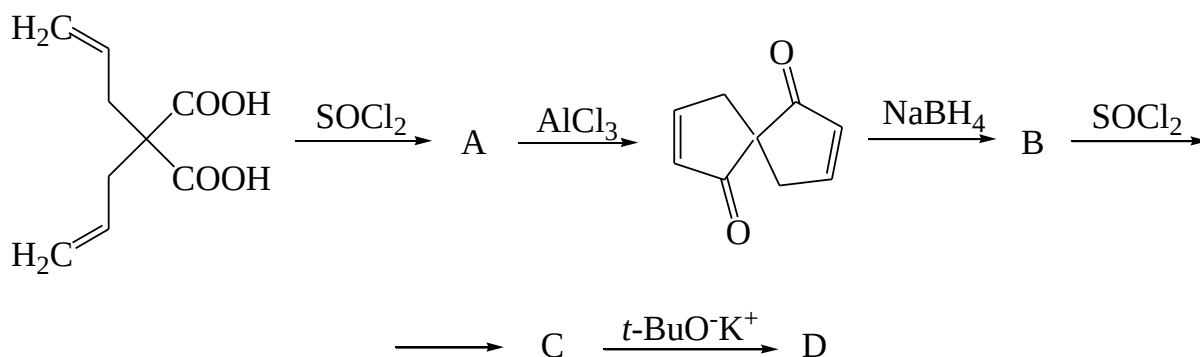
11. Расшифруйте цепочку превращений.



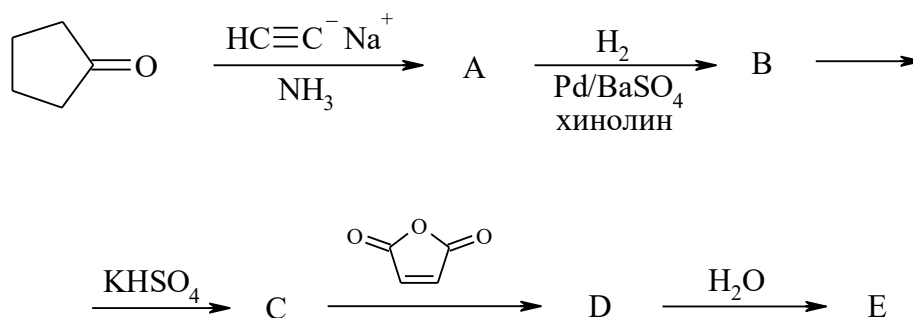
12. Напишите продукты реакций:



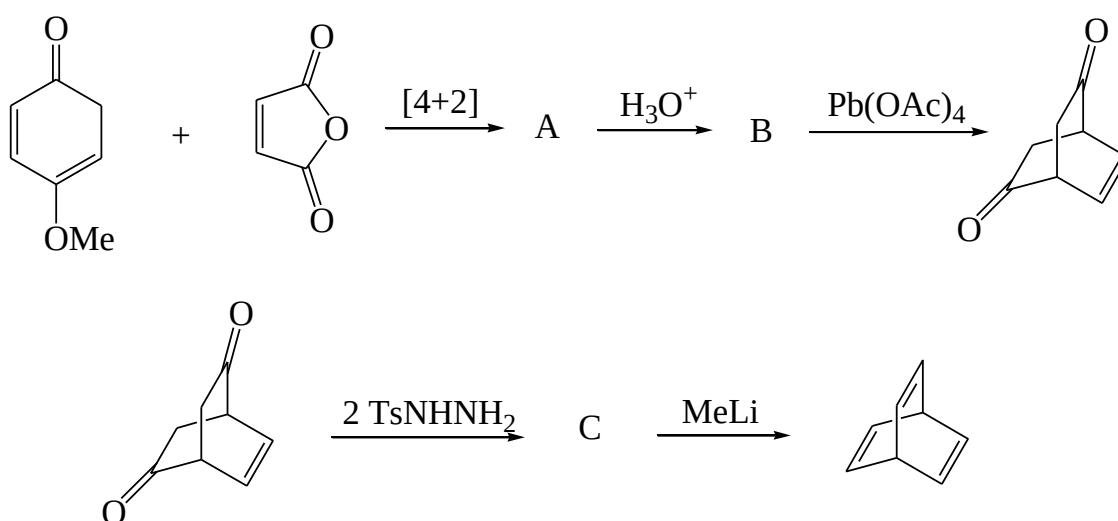
13. Каковы структуры промежуточных и конечного соединений?



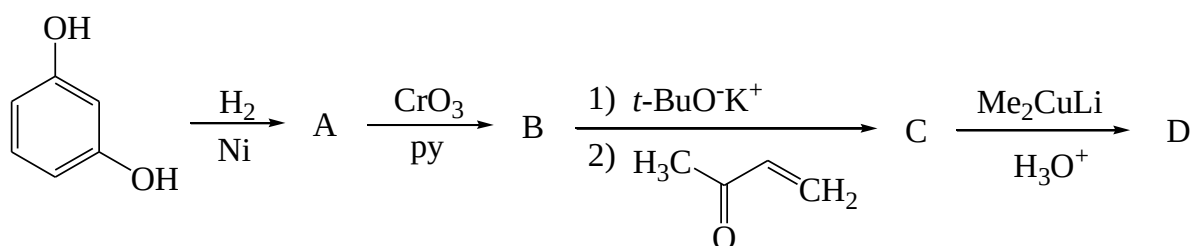
14. Расшифруйте цепочку превращений:



15. На схеме представлен синтез бицикло[2.2.2]окта-2,5,7-триена (баррелена). Расшифруйте структуры промежуточных соединений.

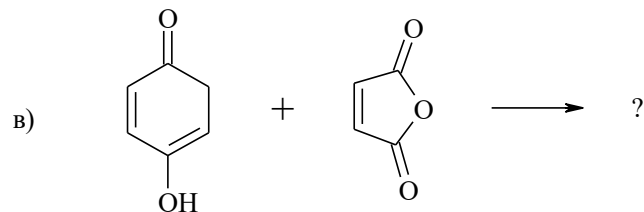
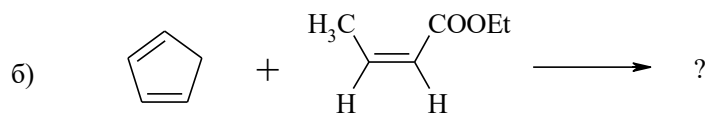
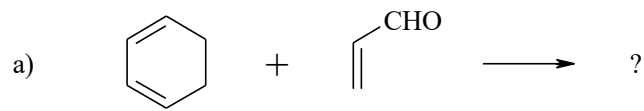


16. Расшифруйте цепочку превращений:

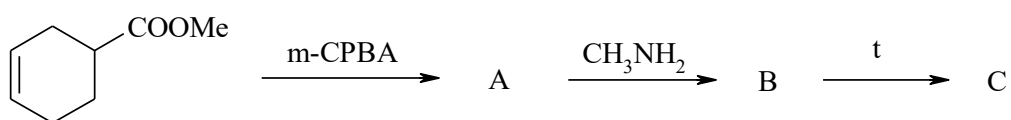


17. Получите бицикло[1.1.0]бутан, используя в качестве исходных реагентов кетен и этилвиниловый эфир.

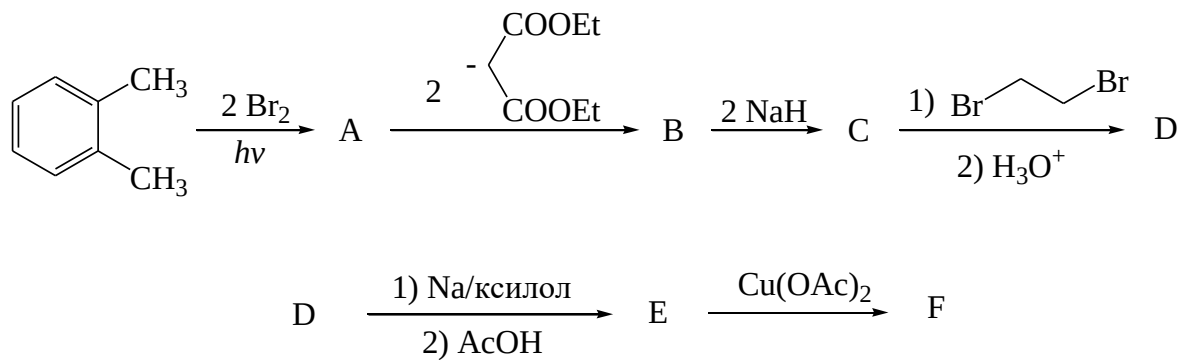
18. Напишите продукты реакции Дильса-Альдера:



19. Напишите структуры промежуточных и конечного продуктов:

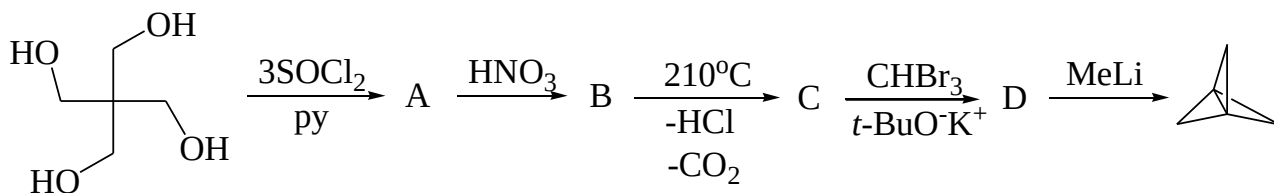


20. Напишите структуры соединений А-Ф. Назовите эти соединения.

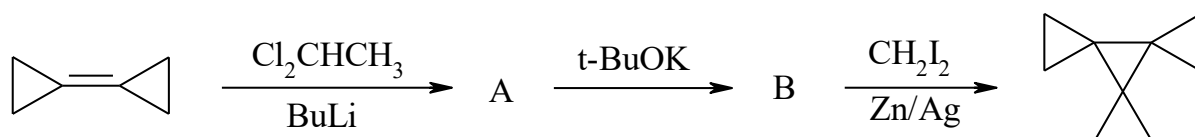


6. СПОСОБЫ ПОСТРОЕНИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

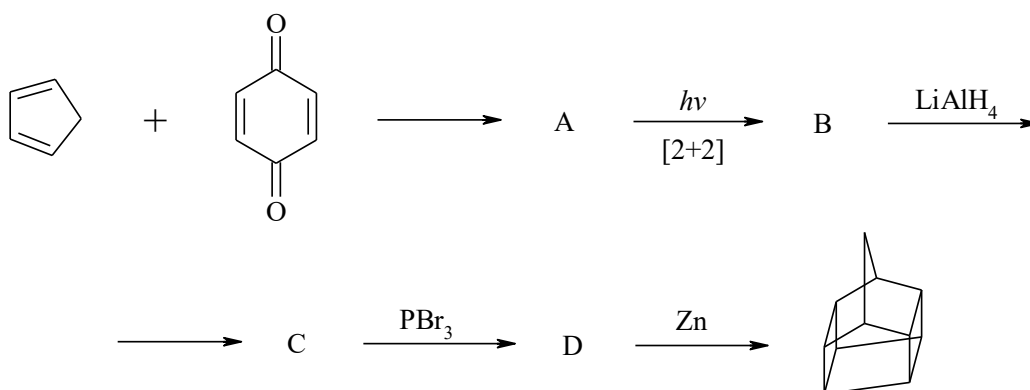
1. Расшифруйте структуры промежуточных соединений.



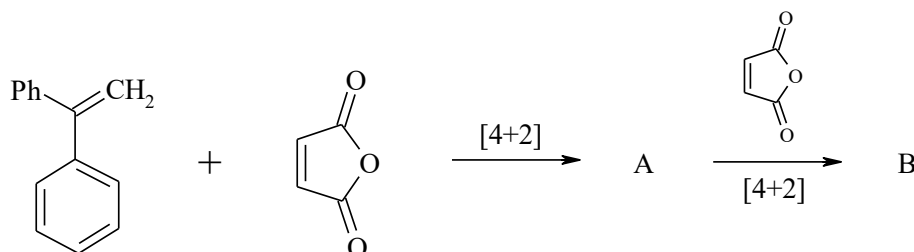
2. Расшифруйте схему превращений.



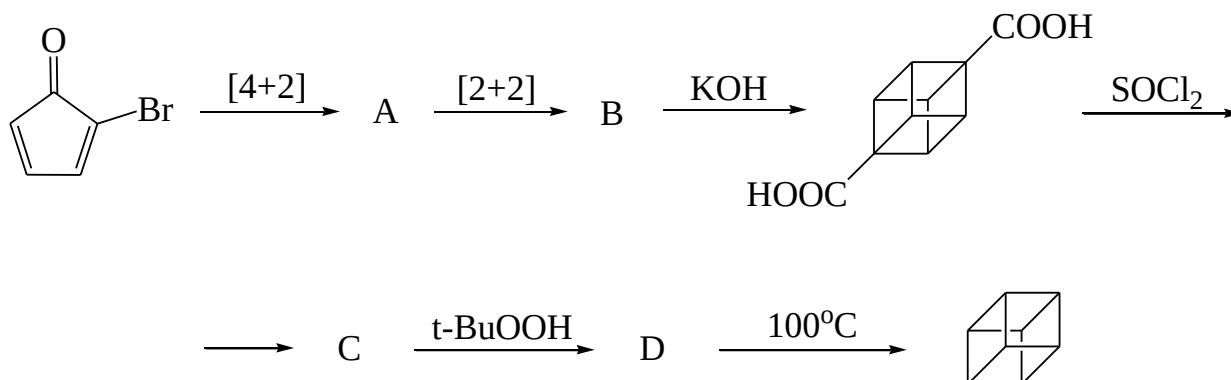
3. Из цикlopentадиена и *n*-бензохинона синтезировали гексацикло[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}.0^{8,11}]ундекан (гомопентапризман). Расшифруйте схему превращения.



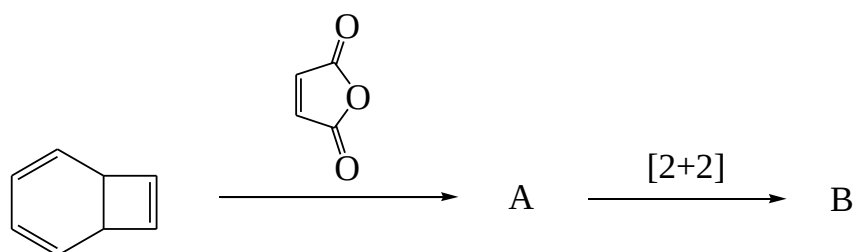
4. Напишите структуры промежуточного и конечного продуктов:



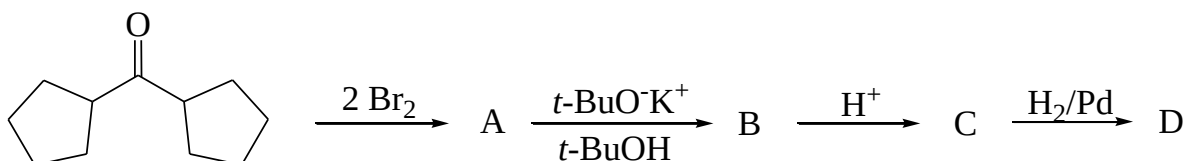
5. Расшифруйте схему превращений:



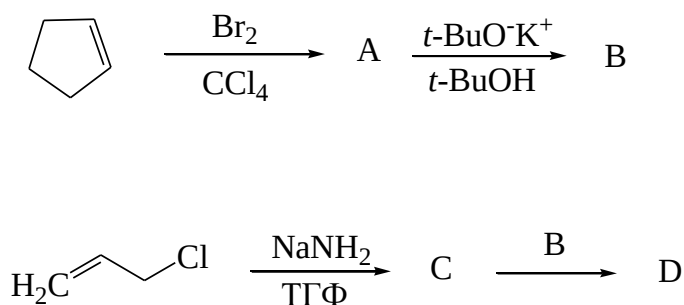
6. В результате проведения трех последовательных перициклических реакций из циклооктатетраена и малеинового ангидрида получен ангидрид дикарбоновой кислоты, содержащий пентациклический фрагмент. Объясните каждую стадию данного превращения.



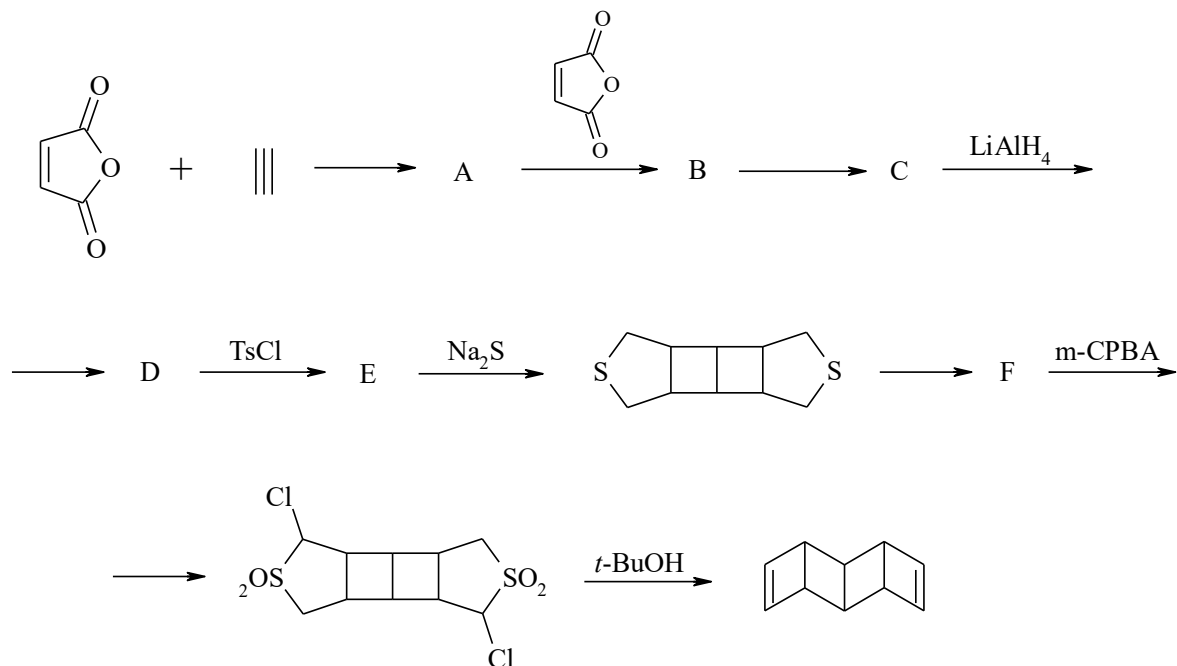
7. Предложите структуры промежуточных и конечного соединений. Превращение соединения В в соединение С – реакция Назарова:



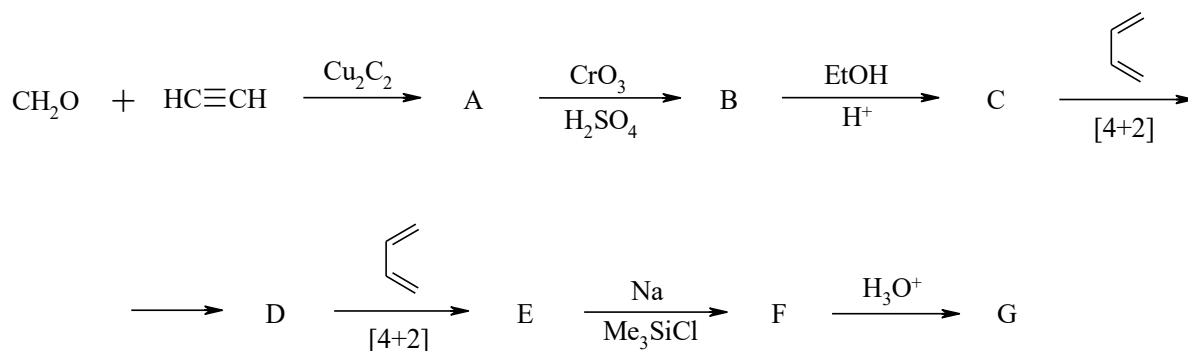
8. Приведите структуры соединений А-Д.



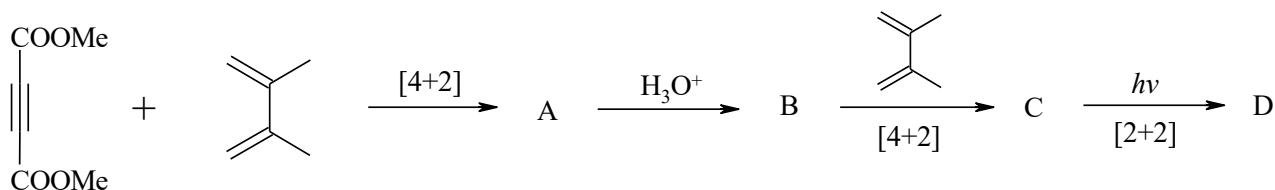
9. Расшифруйте схему синтеза полициклического углеводорода:



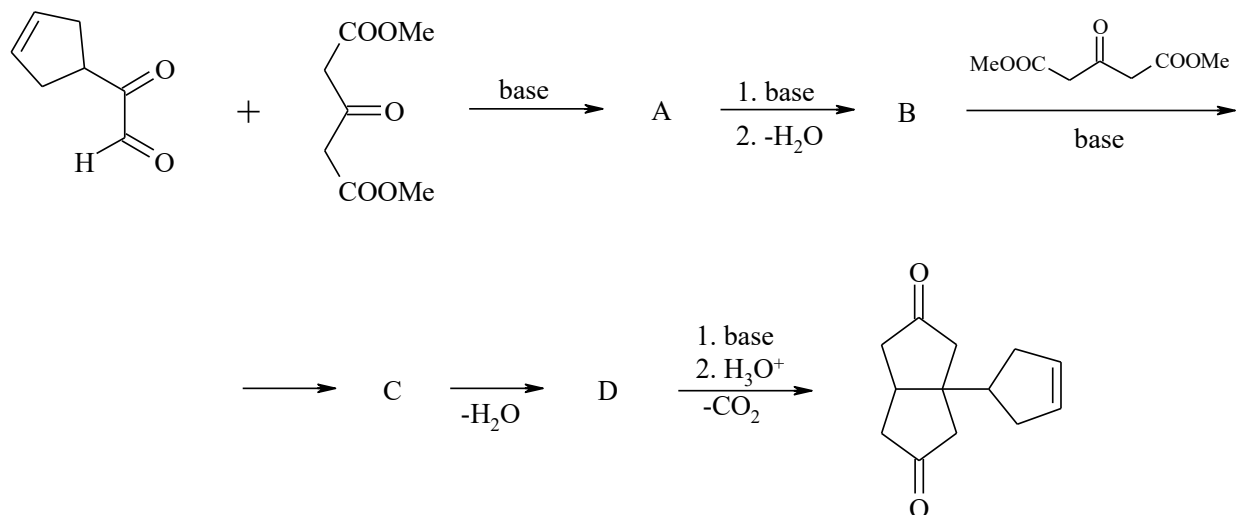
10. Напишите структуры соединений А-Г.



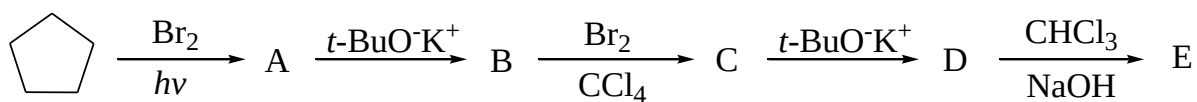
11. Расшифруйте структуры промежуточных и конечного продуктов. Продукт D имеет каркасное строение. Стадия превращения соединения А в соединение В – гидролиз сложноэфирных групп.



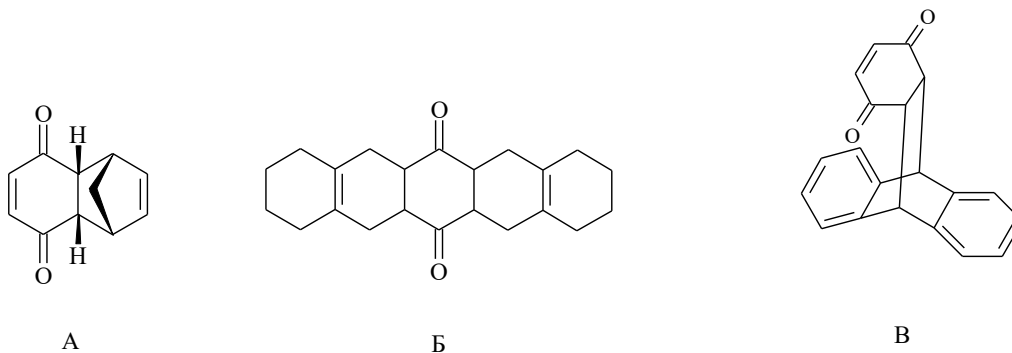
12. Укажите структуры промежуточных продуктов в приведенной ниже цепочке превращений:



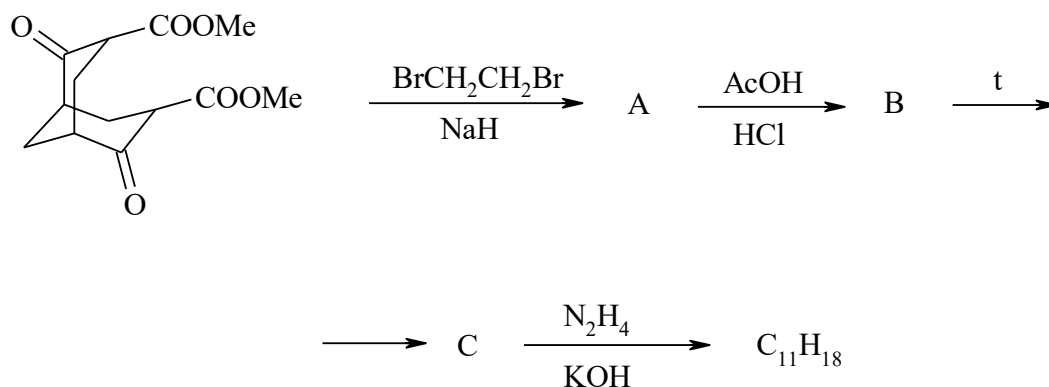
13. Предложите структуры соединений А-Е.



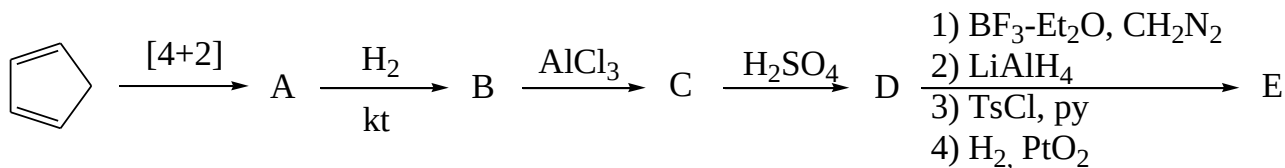
14. Соединения А, Б и В получены по реакции Дильса-Альдера. Укажите диен и диенофил.



15. Расшифруйте схему синтеза гомоадамантана:

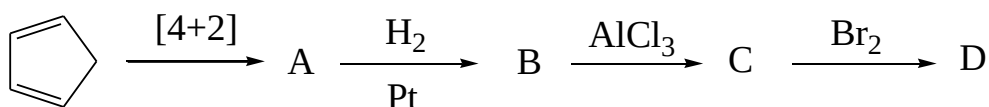


16. Укажите структуры соединений А-Е:

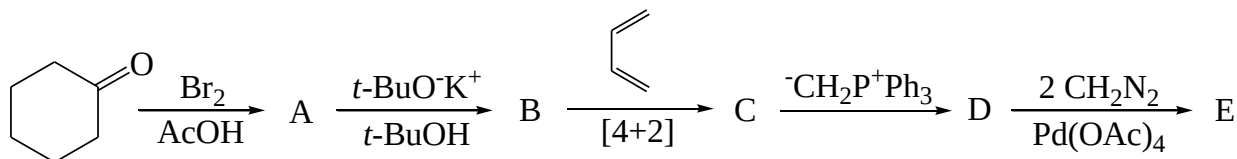


17. Предложите два способа синтеза 3-метил-1-этиладамантана.

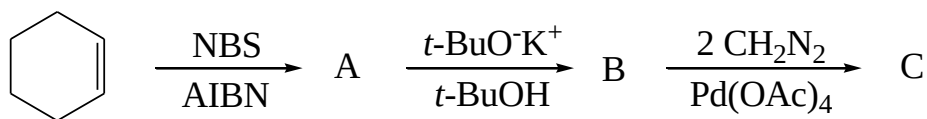
18. Расшифруйте цепочку превращений:



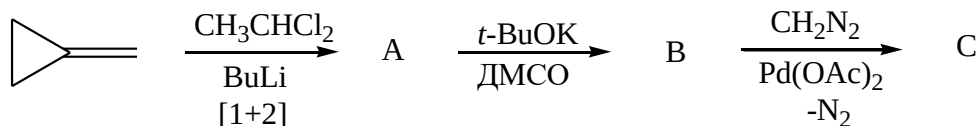
19. Приведите структурные формулы промежуточных и конечного соединений. Назовите эти соединения по систематической номенклатуре.



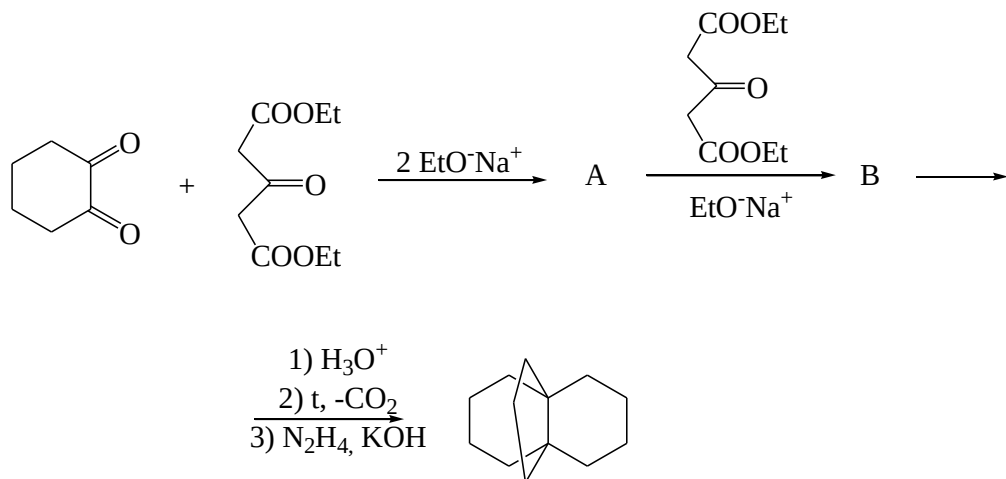
20. Напишите структурные формулы соединений А-С.



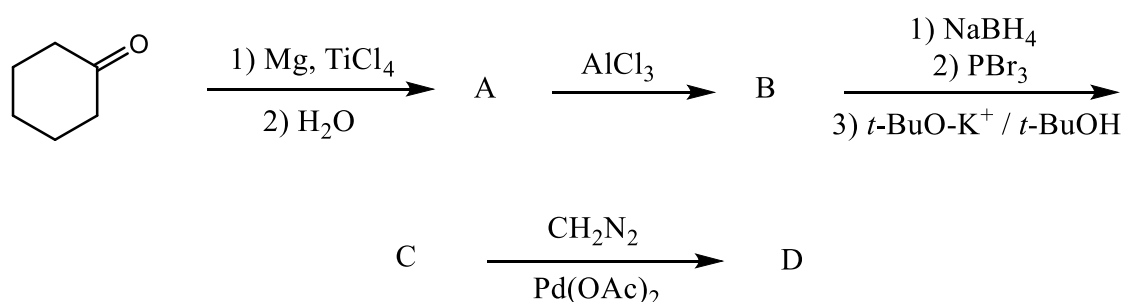
21. Расшифруйте цепочку превращений:



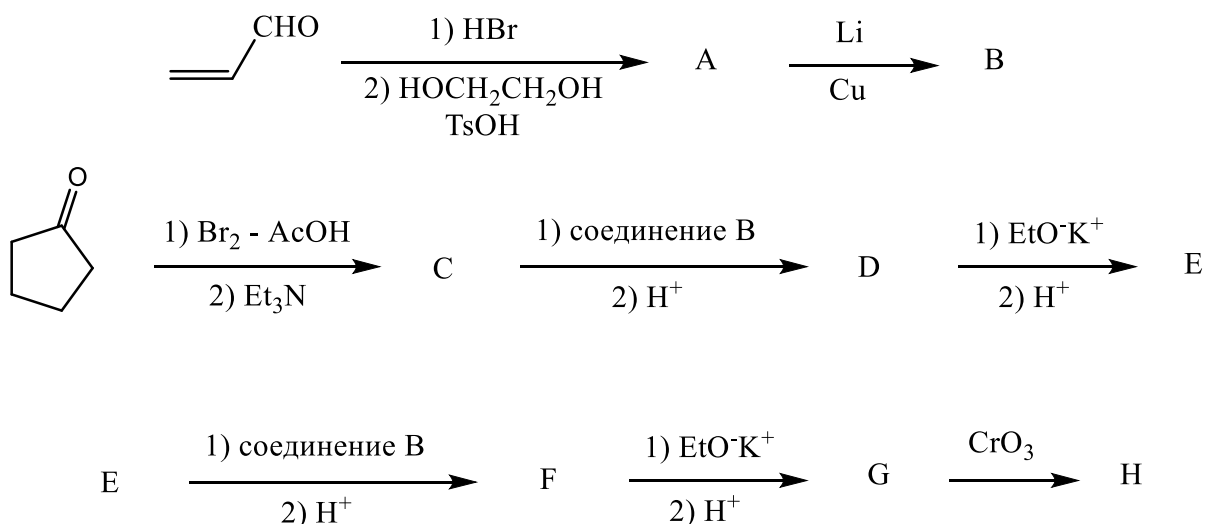
22. Предложите структуры промежуточных продуктов:



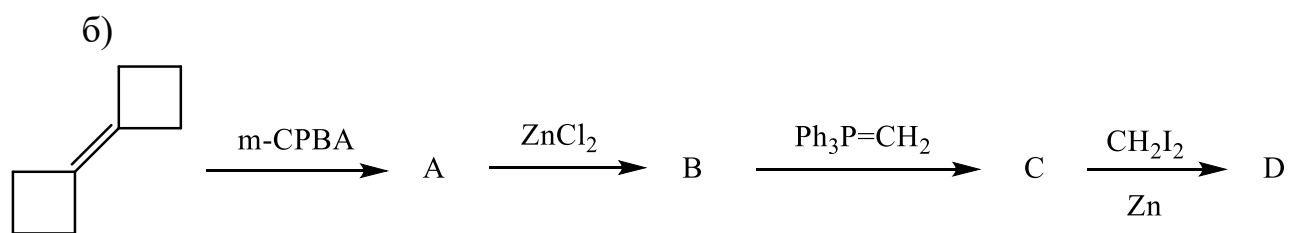
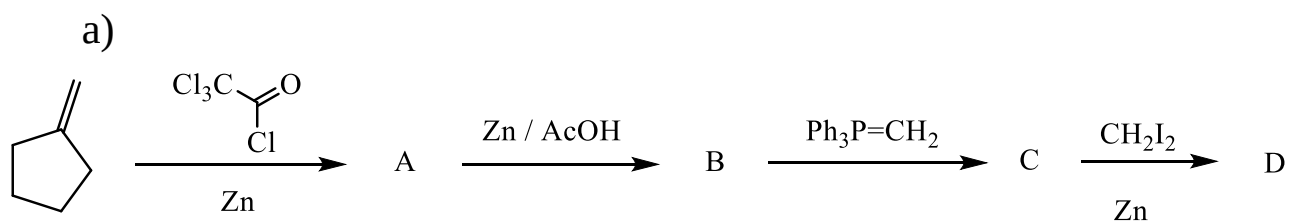
23. Расшифруйте цепочку превращений



24. Расшифруйте цепочку превращений и назовите промежуточные и конечный продукты.



25. Напишите уравнения реакций и назовите промежуточные и конечные продукты.

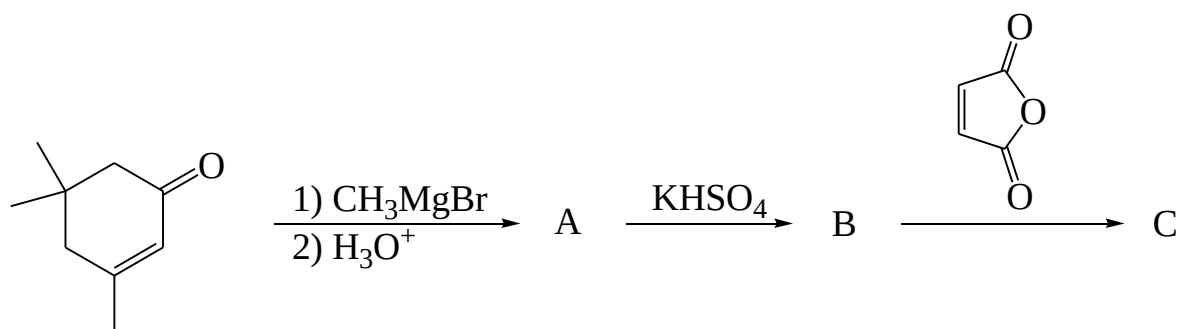


7. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

1. Из циклогексана получите:

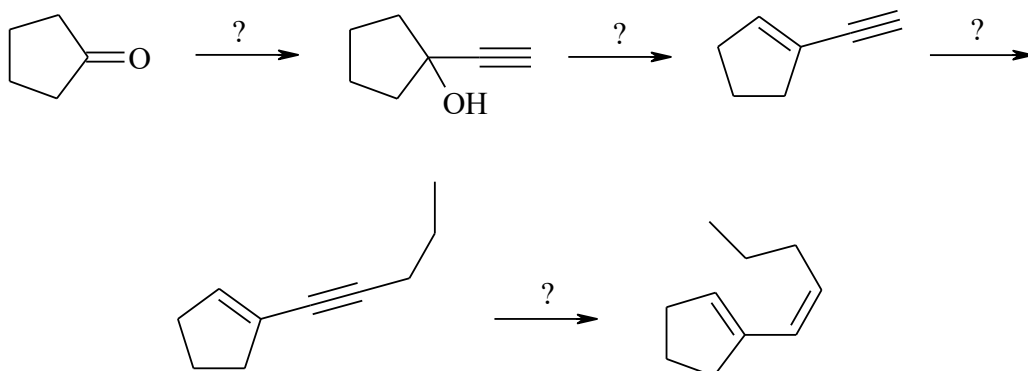
- а) *цис*-циклогексан-1,2-диол;
- б) *транс*-циклогексан-1,2-диол.

2. Расшифруйте цепочку превращений:



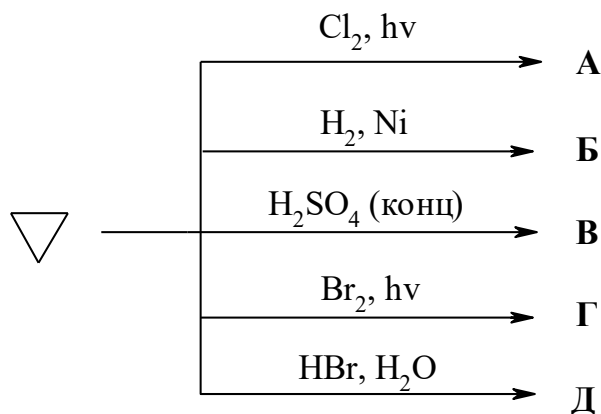
3. Исходя из циклогексана, синтезируйте *транс*-1-бром-2-этилциклогексан, а затем подвергните его реакции элиминирования под действием *трет*-бутилата калия в *трет*-бутаноле.

4. Укажите реагенты, необходимые для осуществления нижеприведенной цепочки превращений.



5. Синтезируйте 1,4-бис(диэтиламино)циклогексан, используя в качестве исходных соединений циклогексадиен-1,3, диэтиламин и другие необходимые реагенты?

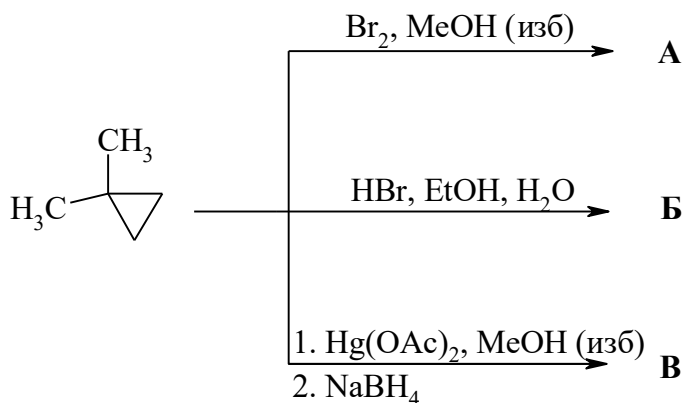
6. Напишите продукты реакции. Какие из этих реакций можно осуществить, если вместо циклопропана использовать циклобутан?



7. При обработке азотистой кислотой циклогексиламин превращается в смесь циклогексанола и гидроксиметилциклопентана. Предложите механизм реакции. Какая конформация циклогексиламина (с экваториальной или аксиальной аминогруппой) благоприятна для протекания реакции сужения цикла.

8. Предложите метод синтеза 6-аминогексановой кислоты из циклогексанона.

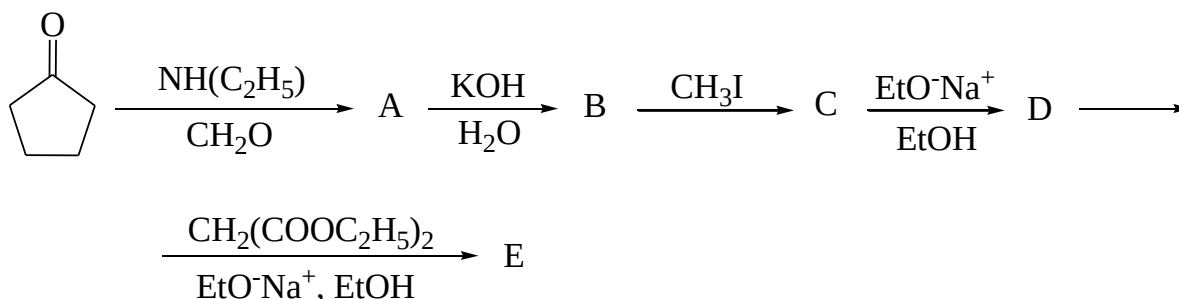
9. Напишите продукты реакций:



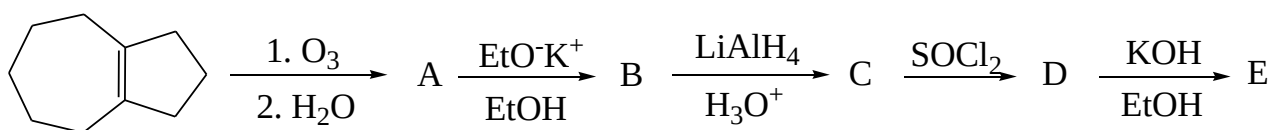
10. Напишите все известные способы получения нитрила циклопропанкарбоновой кислоты. Полученный нитрил введите в реакции с:

а) NH_3 ; б) LiAlH_4 , H_2O ; в) CH_3Li , H_2O ; г) H_2O , H^+ ; д) H_2O , OH^- .

11. Расшифруйте цепочку превращений:

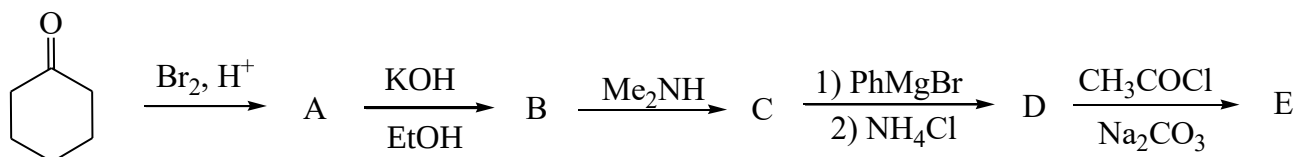


12. Укажите структуры промежуточных и конечного продуктов в приведенной ниже цепочке превращений:

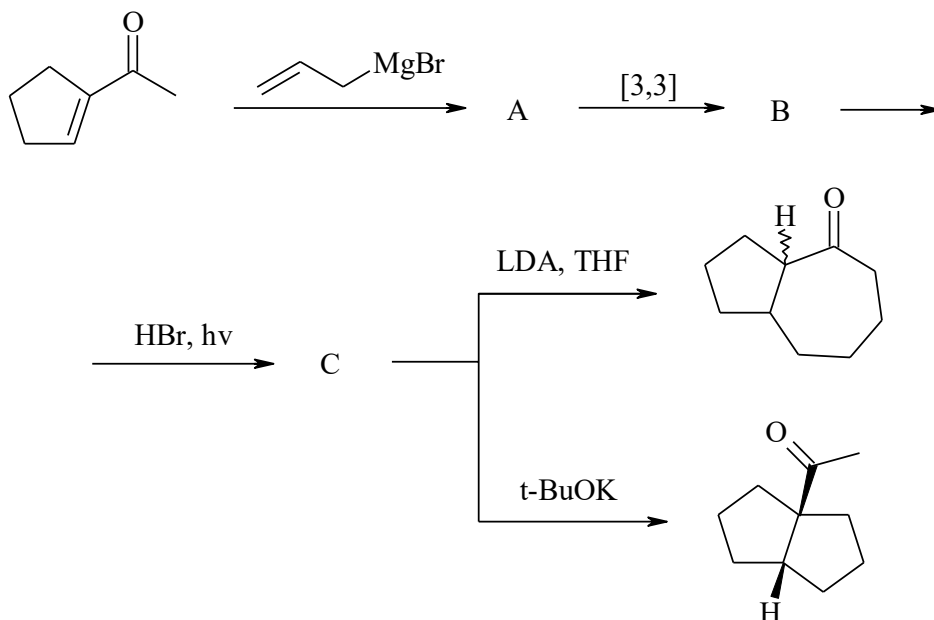


13. Синтезируйте 1-(аминометил)циклогексанол из циклогексана и необходимых неорганических реагентов.

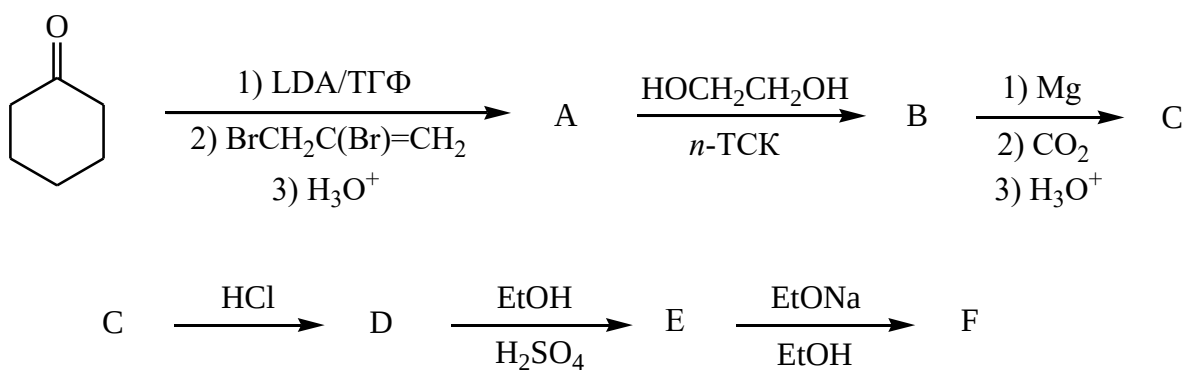
14. Напишите структуры соединений А-Е.



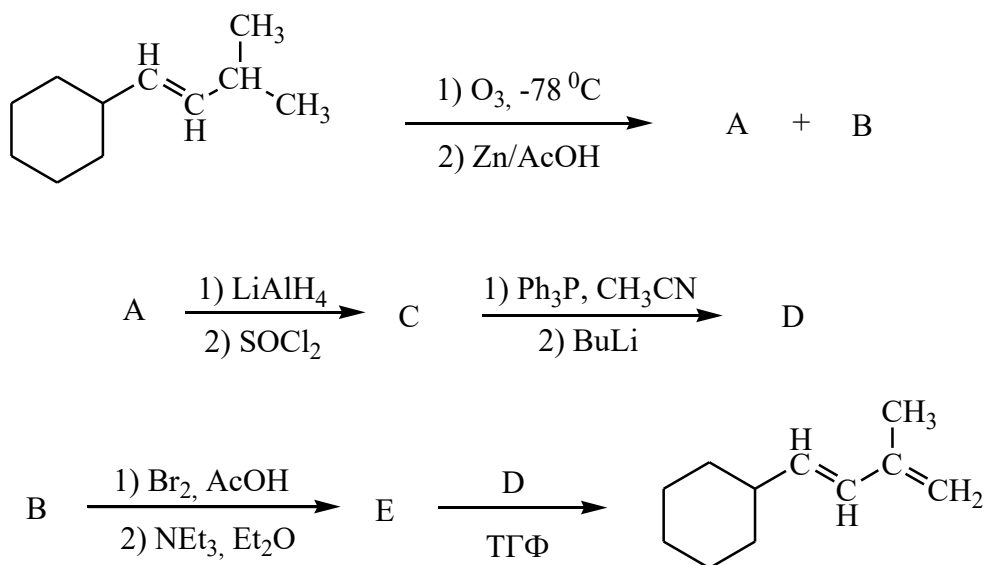
15. Напишите структуры соединений А-С:



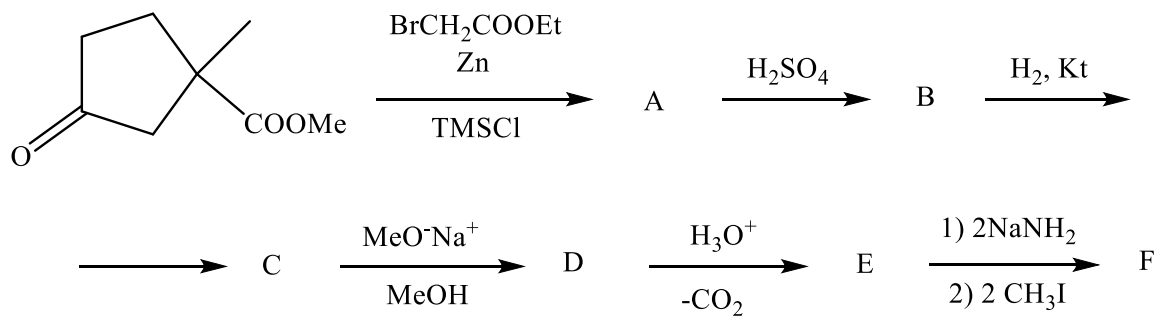
16. Расшифруйте цепочку превращений. Превращение соединения E в F – внутримолекулярная циклизация.



17. Предложите структуры промежуточных соединений А-Е.



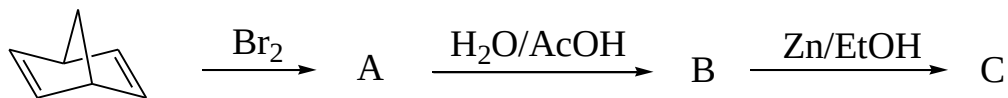
18. Расшифруйте цепочку превращений:



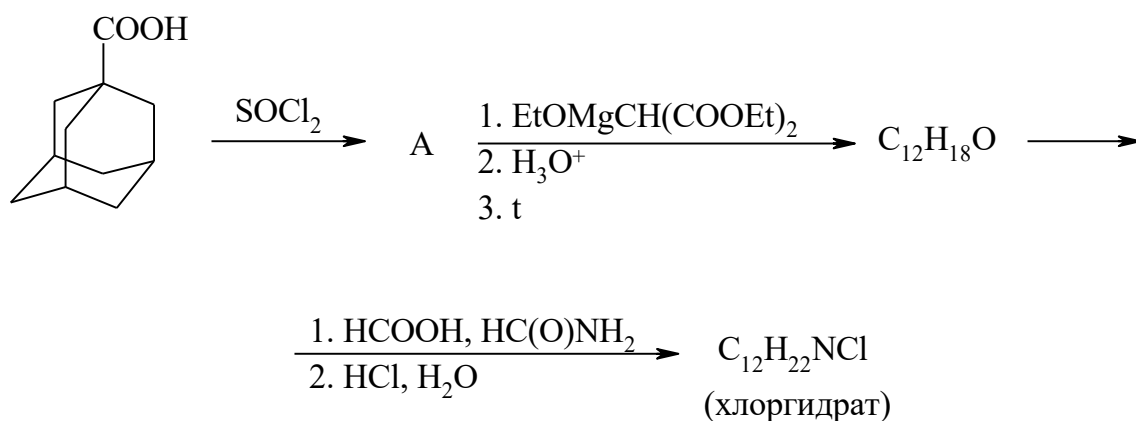
19. Из циклогепта-1,3-диена и малеинового ангидрида через ряд промежуточных превращений синтезировали 1,4-диметилциклогептан. Напишите эти превращения.

8. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИЦИКЛИЧЕСКИХ И ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

1. Приведите структуры соединений А-С.



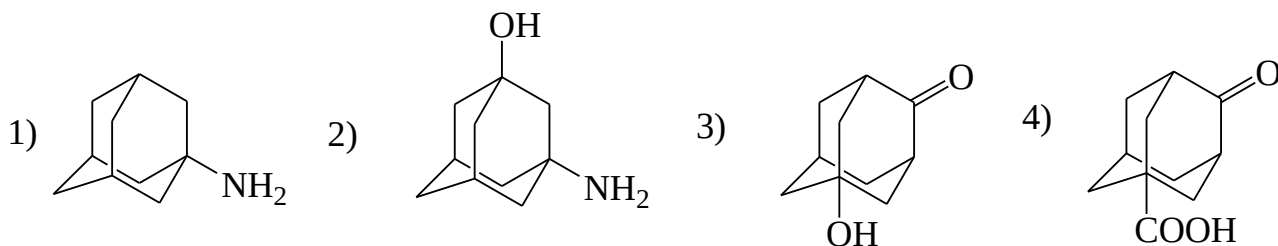
2. Расшифруйте схему синтеза:



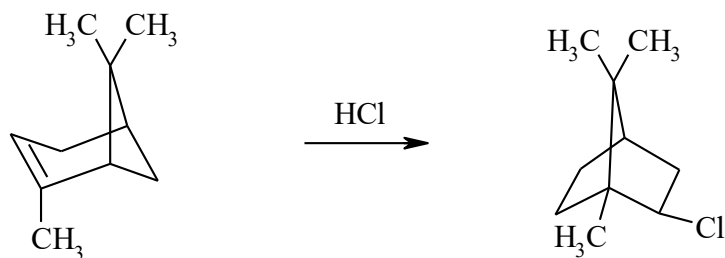
3. В условиях реакции Риттера 1,5-диметил-3,7-диметиленбицикло[3.3.1]нонан реагирует с ацетонитрилом и образует амид состава $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{NO}$. Какова его структура?

4. Приведите схему образования камфорного ангидрида из камфоры.

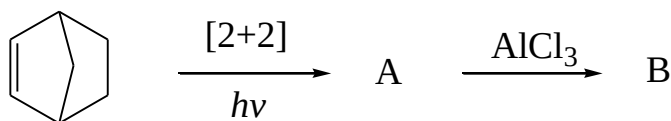
5. Используя в качестве исходного субстрата адамантан, предложите схемы синтеза следующих соединений:



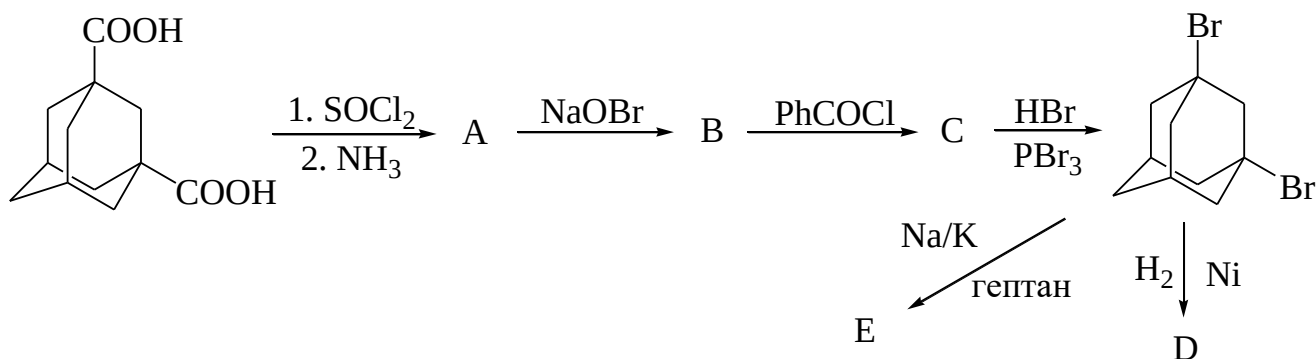
6. Предложите механизм, объясняющий превращение пинена в борнилхлорид:



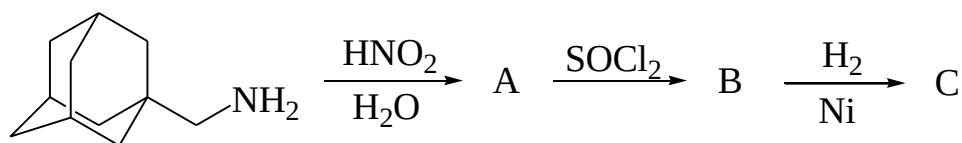
7. Напишите структуры соединений А и В.



8. Из 1,3-адамантандикарбоновой кислоты через ряд промежуточных превращений получили 1,3-дибромадамантан. Напишите эти превращения.

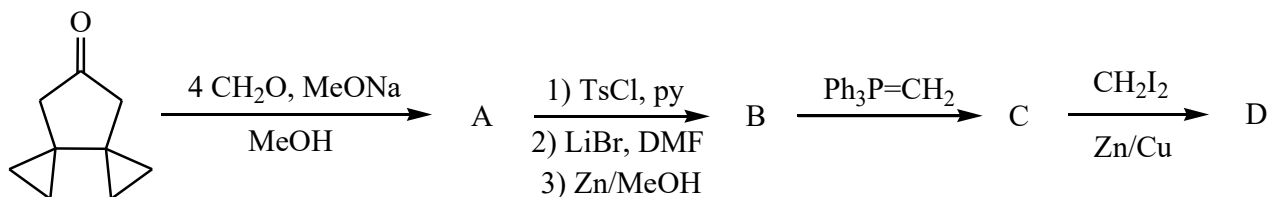


9. Расшифруйте цепочку превращений:

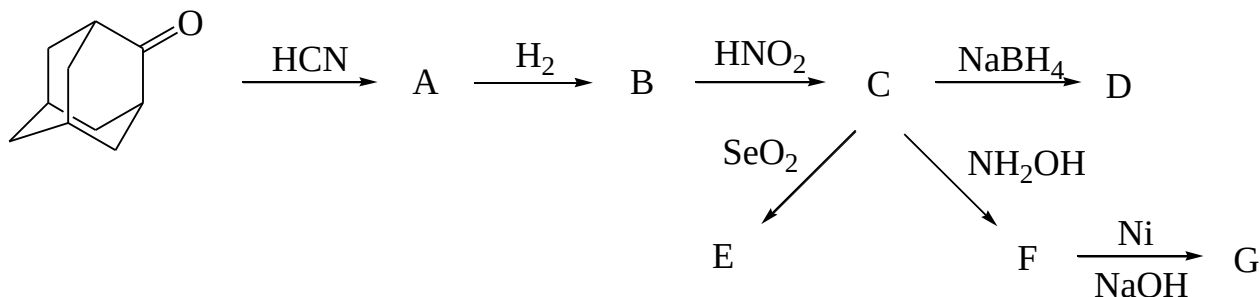


10. Предложите способ синтеза 2-адамантилуксусной кислоты, используя 2-адамантанон в качестве исходного соединения.

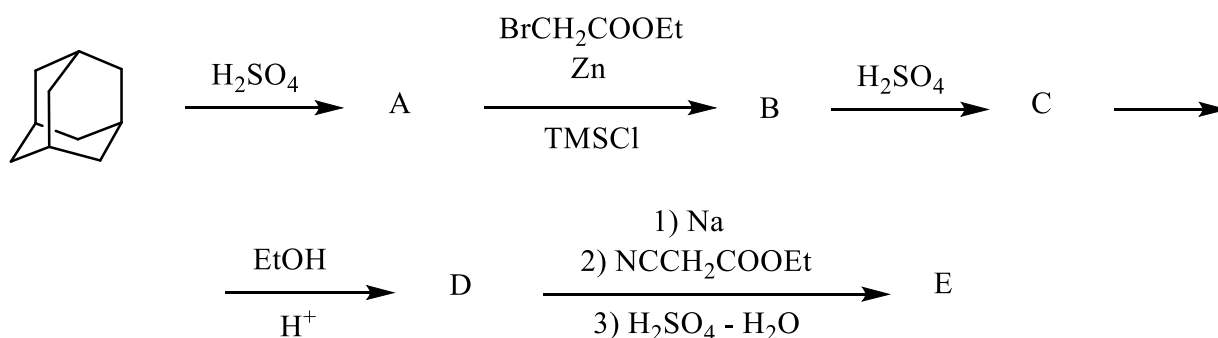
11. Предложите структуры соединений A-D.



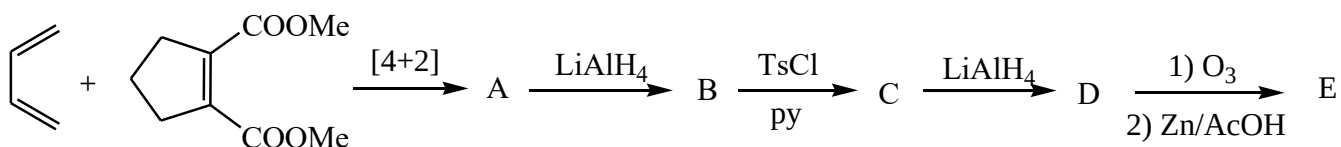
12. Напишите структуры соединений A-G:



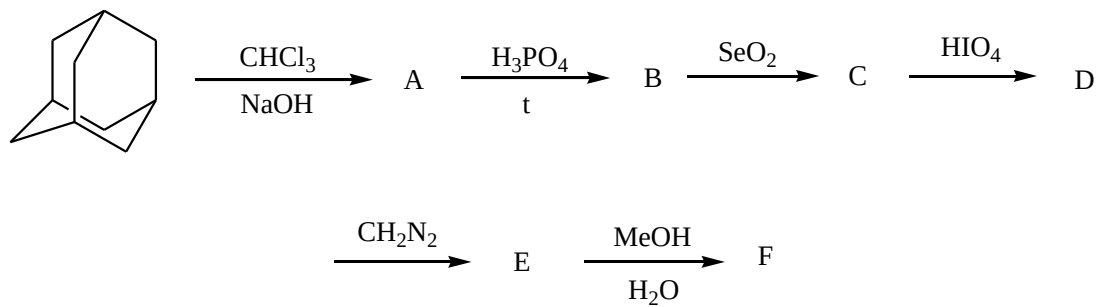
13. Расшифруйте схему превращений:



14. Расшифруйте структуры промежуточных и конечного соединений:



15. Расшифруйте цепочку превращений:



ПЕРЕЧЕНЬ ВОПРОСОВ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЭКЗАМЕНУ

1. Алициклические соединения. Понятие. Нахождение в природе. Классификация по числу циклов, по степени ненасыщенности, по величине цикла, по типу сочленения циклов. Номенклатура. Изомерия: по размеру цикла, по количеству заместителей, по размеру заместителей, по взаимному расположению заместителей, пространственная, стереоизомерия.

2. Угловое напряжение (Байера). Влияние напряжения на строение и физические свойства циклоалканов (валентные углы, длины и энергии связей, теплоты сгорания, спектральные характеристики). Напряжение в циклопропане. Особенности строения циклопропана и отражение этого в физико-химических характеристиках. Торсионное напряжение (Питцера). Строение циклобутана и цикlopentана. Трансаннулярное напряжение (Прелога). Особенности строения средних циклов

3. Циклоалкены и циклоалкины. Угловое и торсионное напряжение в циклических олефинах. Особенности строения и физико-химических свойств. Правило Бредта. Олефиновое напряжение. Получение, оптическая изомерия, напряжение, применение и специфика химических свойств *транс*-циклоалкенов. Циклоалкины. Получение, устойчивость и особенности строения. Циклоаллены. Напряжение в каркасных структурах.

4. Термодинамический аспект. Конформации циклогексана. Инверсия конфигурации. Влияние конформации на параметры спектров ЯМР. Равновесие монозамещенных циклогексанов. Конформационная энергия. Конформации дизамещенных циклогексанов. Влияние природы заместителей на конформацию производных циклогексана. Строение циклогексена и циклогексанона. *Цис*- и *транс*-декалины.

5. Кинетический аспект. Влияние напряжения в субстрате и переходном состоянии на скорость реакции. Сольволиз. Скорость и селективность восстановления циклических кетонов (в том числе замещенных циклогексанонов). Стерический контроль гидролиза сложных эфиров, окисления вторичных спиртов и углеводов. Стереoeлектронный контроль. Процессы с анти-перипланарным перекрыванием орбиталей. E2 элиминирование. Присоединение NOBr, галогенов, образование и раскрытие эпоксидов. Фрагментация Гроба. Стереoeлектронные критерии реакций циклизации. Правила Болдуина. Предпочтительность или запрет циклизации.

6. Способы построения циклопропанового кольца: реакции конденсации, реакции внутримолекулярной циклизации, MIRC – Михаль инициируемое замыкание цикла, реакции илидов, циклоприсоединение карбенов и карбеноидов к олефинам, реакции галогенкарбенов, органометаллических соединений, диазосоединений. Синтез циклопропанов из пиразолинов, реакция Кулинковича, ди-π-метановая перегруппировка. Способы получения циклопропенов. Способы получения циклобутана и его производных. Реакции конденсации и внутримолекулярной циклизации. Димеризация алкенов, фотоиндуцируемое [2+2]циклоприсоединение, электроциклизация диенов и термическое циклоприсоединение кумуленов. Экструзия малых молекул в синтезе циклобутанов.

7. Химические свойства малых циклов. Расщепление при действии восстановителей и электрофилов. Нуклеофильные реакции замещенных циклопропанов. Особенности химических свойств циклопропенов и циклопропанов. Циклопропильный катион, Электроциклическое раскрытие циклопропанового кольца. Циклопропилаллильная перегруппировка. Циклобутильный, гомоаллильный и циклопропилкарбинильный катионы. Взаимные превращения производных циклобутана и циклопропана. Донорно-акцепторные циклопропаны. Термические и фотохимические превращения производных циклобутана.

8. Синтетические пути к циклическим системам. Конденсация Дикмана, ацилоиновая конденсация, синтез Торпа, сухая перегонка солей дикарбоновых кислот. Внутримолекулярные реакции циклизации. Тандемные реакции циклизации. Аннелирование по Робинсону. Восстановление ароматических соединений. Реакции [4+2] циклоприсоединения. Электроциклические реакции полиенов. Реакция Назарова. Еновые реакции циклизации.

9. Сигматропные перегруппировки в синтезе циклических структур. Реакция Поусона-Кханда. Прочие методы построения циклов. Внутримолекулярная реакция метатезиса терминальных диенов. Катионные циклизации диеновых систем. Гомолитические методы построения циклов. Внутримолекулярная циклизация диазокетонов. Особые методы построения больших циклов

10. Химические свойства нормальных и средних циклов. Расширение цикла (Вагнер-Мейервейн, Демьянов, Тиффено-Демьянов, реакция с диазометаном, гомолитические реакции, Дауд-Биквич). Влияние конформационных факторов на направление перегруппировки в

циклических системах. Принцип Франка-Кондона. Принцип наименьших изменений ориентации. Правила Шоппи и Бартона. Перегруппировки Вольфа и Фаворского. Трансаннулярные реакции средних циклов. Циклические алкены, диены и полиены. Реакции раскрытия и фрагментации циклических систем.

11. Конденсированные бициклические соединения. Методы получения и особенности химического поведения. Spiroциклические системы. Мостиковые углеводороды. Пинановая система. Методы получения, свойства и реакционная способность производных норборнана (бицикло[2.2.1]октана, бицикло[2.2.2]октана). 2-Норборнилкатион. Норборнадиен и квадрициклен. Бицикло[3.3.1]нонан: строение и методы получения. Эфир Мейервейна.

12. Адамантан и его гомологи. Номенклатура, изомерия. Промышленные и лабораторные способы получения. Химические свойства и реакционная способность каркасных структур. Карбокатионные реакции, способы генерации адамантил-катиона: действие электрофилов и окислителей, межмолекулярный гидридный перенос, из функционально замещенных производных при сольволизе или в кислых средах. Механизмы реакций. Адамантильный катион. Относительная скорость сольволиза каркасных систем. Передача эффектов заместителей в каркасе адамантана. Фрагментация Гроба.

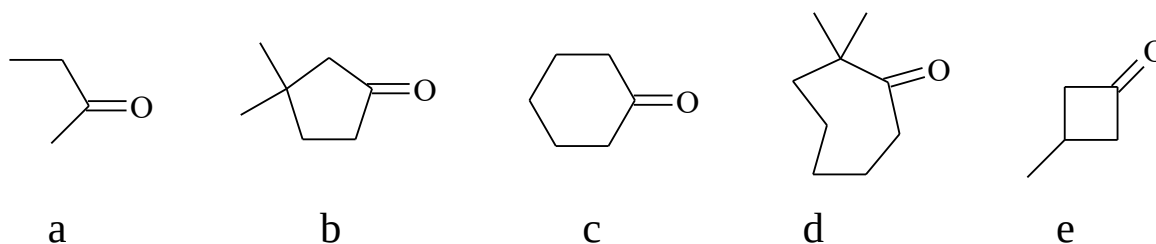
13. Адамантан и его гомологи. Номенклатура, изомерия. Промышленные и лабораторные способы получения. Химические свойства и реакционная способность каркасных структур. Карбокатионные реакции, способы генерации адамантил-катиона: действие электрофилов и окислителей, межмолекулярный гидридный перенос, из функционально замещенных производных при сольволизе или в кислых средах. Механизмы реакций. Адамантильный катион. Относительная скорость сольволиза каркасных систем. Передача эффектов заместителей в каркасе адамантана. Фрагментация Гроба.

14. Гомоадамантан, протоадамантан, норадамантан. Взаимные превращения производных адамантана и генетически связанных с ним систем. Диамантан, высшие диамантоиды.

15. Напряженные каркасные системы. Кубан. Призман. Тетраэдран. Пропелланы. Способы получения. Особенности строения и свойств.

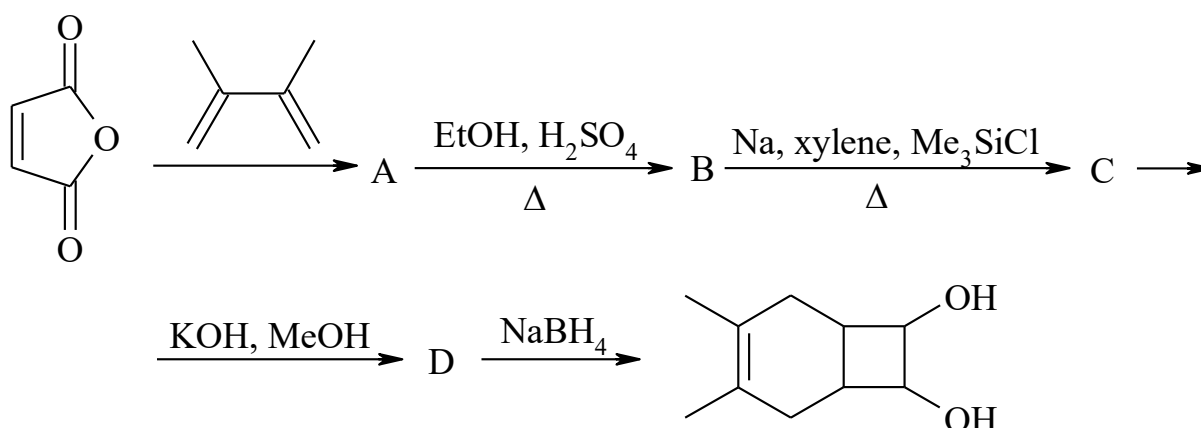
ПЕРЕЧЕНЬ ЗАДАЧ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЭКЗАМЕНУ

1. Расположите в ряд по увеличению скорости восстановления следующие кетоны (NaBH_4 , $i\text{-PrOH}$):

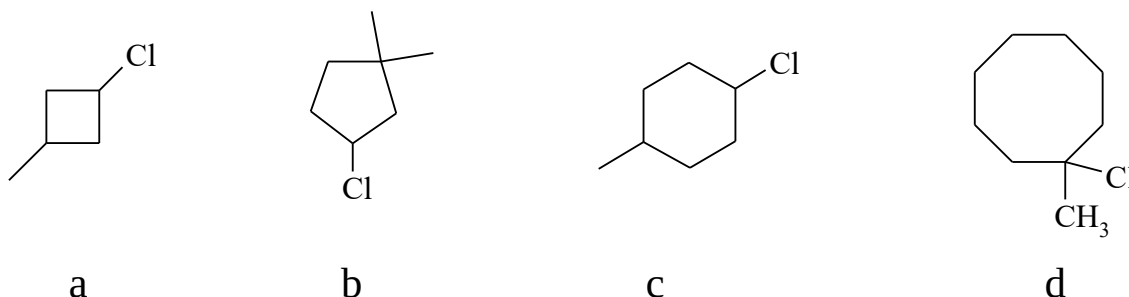


2. Предложите способ получения антипаркинсонического препарата мемантин (гидрохлорид 1-амино-3,5-диметиладамантана) из аценафтена.

3. Укажите и назовите все продукты и реагенты:

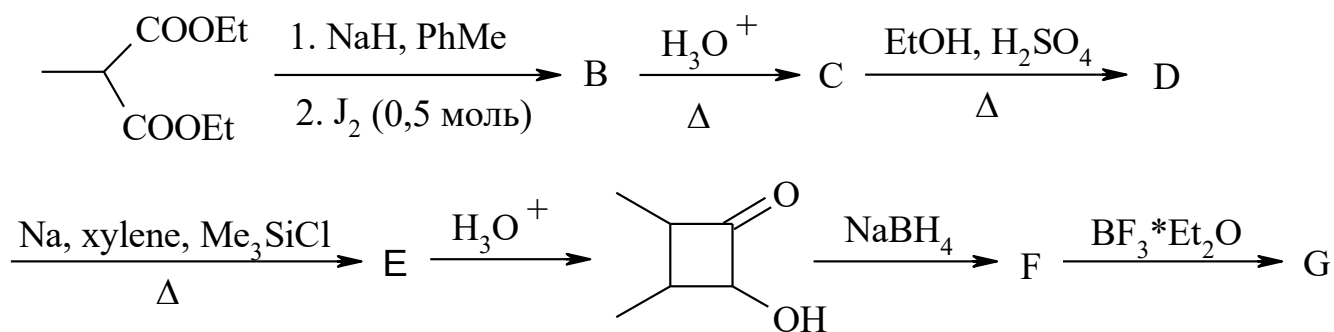


4. Расположите в ряд по уменьшению скорости гидролиза соответствующие хлориды ($\text{EtOH} - \text{H}_2\text{O}$, 25°C):

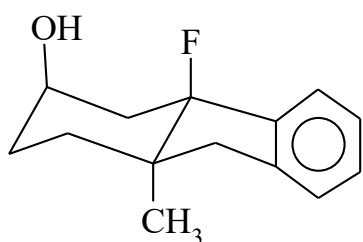


5. Предложите способ получения 2-адамantanона из циклопентадиена.

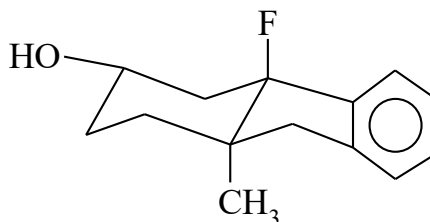
6. Укажите и назовите все продукты и реагенты:



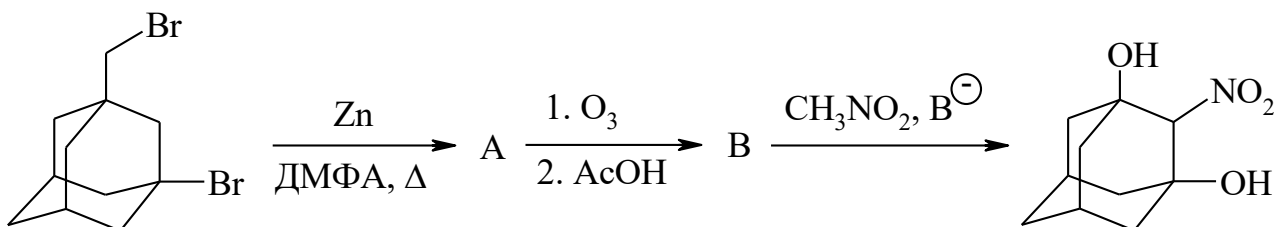
7. Какой из спиртов будет быстрее окисляться CrO_3 ? Ответ поясните.



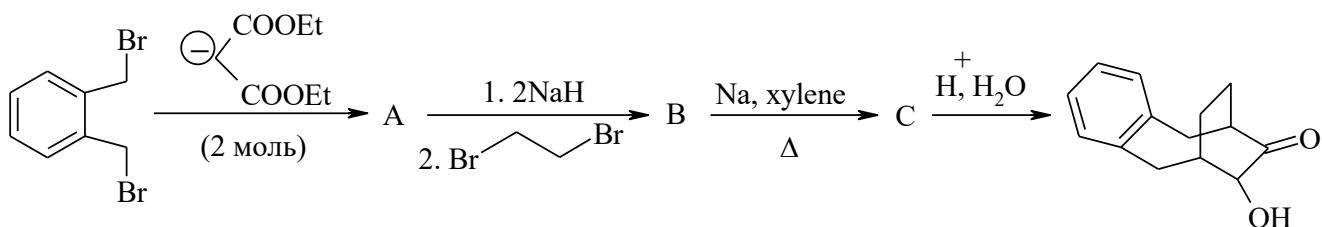
или



8. Осуществите превращения:



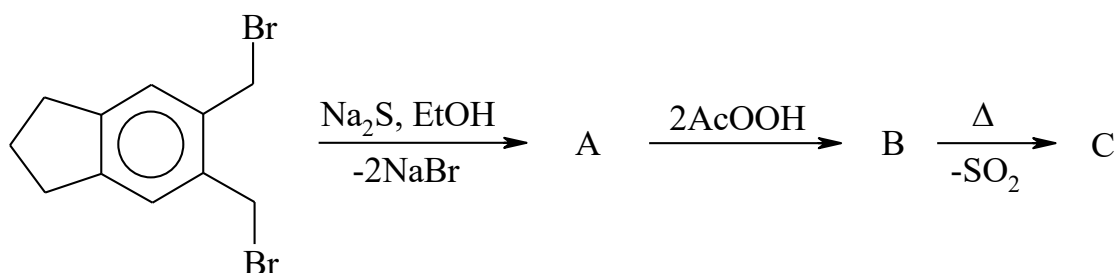
9. Укажите и назовите все продукты и реагенты:



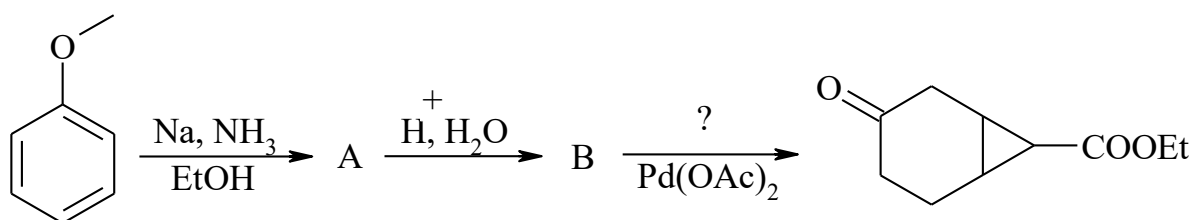
10. Соединение состава C_7H_{14} присоединяет бром с образованием вещества $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{Br}_2$, но не реагирует с KMnO_4 в воде при комнатной температуре. Каково строение исходного соединения, если известно

также, что оно является цис-изомером, который нельзя разделить на энантиомеры?

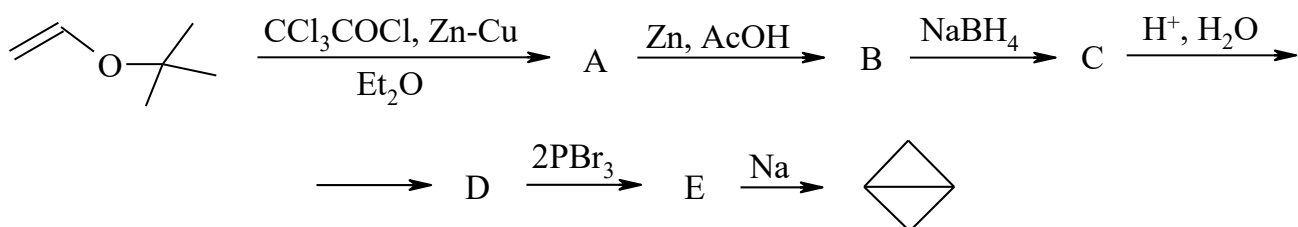
11. Осуществите превращения:



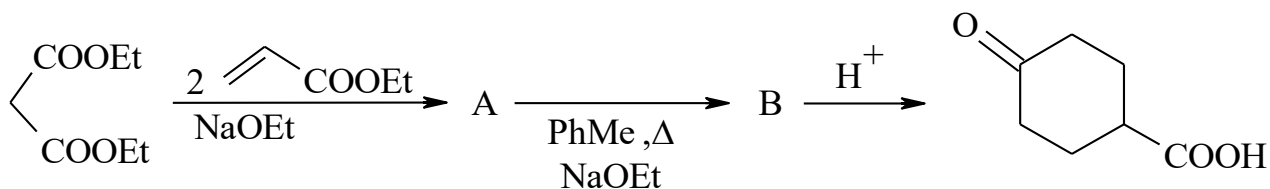
12. Укажите и назовите все продукты и реагенты:



13. Осуществите превращения:

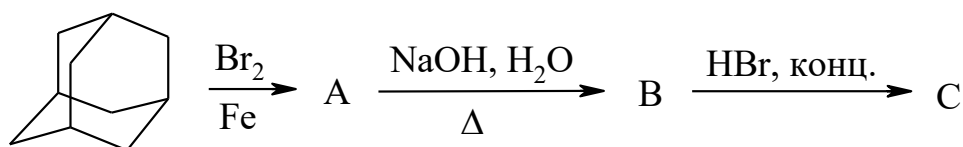


14. Укажите и назовите все продукты и реагенты:

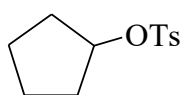


15. Оцените разницу в энергиях *цис*- и *транс*-1,2-дифенилциклогексанов.

16. Осуществите превращения:



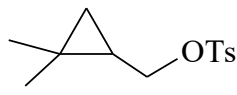
17. Предскажите устойчивость к ацетолиту следующих соединений и напишите реакции:



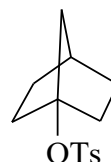
a



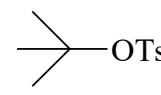
b



c

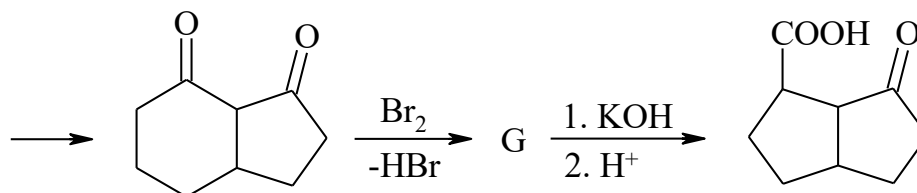
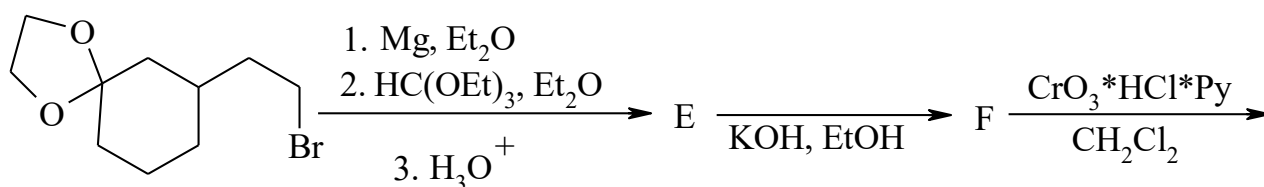


d

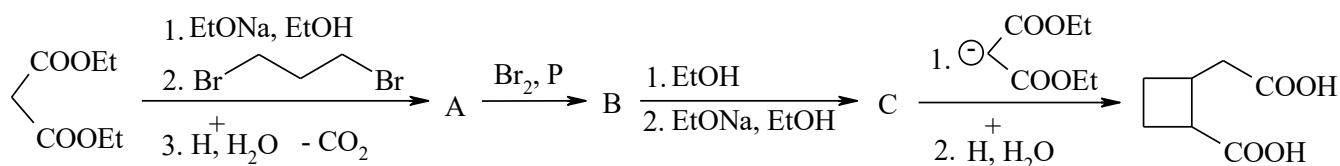


e

18. Укажите и назовите все продукты и реагенты:

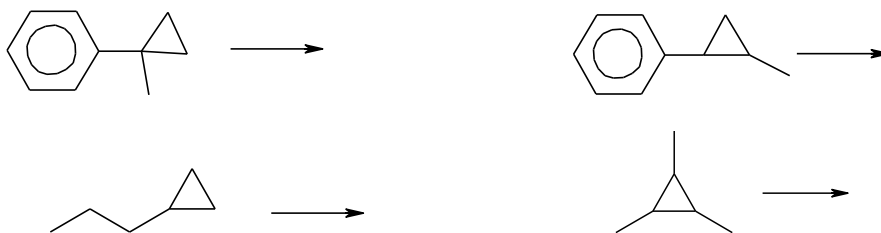


19. Укажите и назовите все продукты и реагенты:

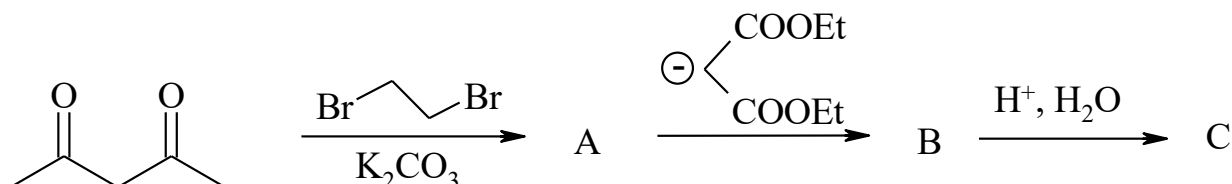


20. Установите конфигурацию и конформацию 2-метилхлорциклогексана, если известно, что вещество легко подвергается дегидрохлорированию с образованием 1-метилциклогексена?

21. Проведите гидрирование (1 моль H_2 , Pd/C):

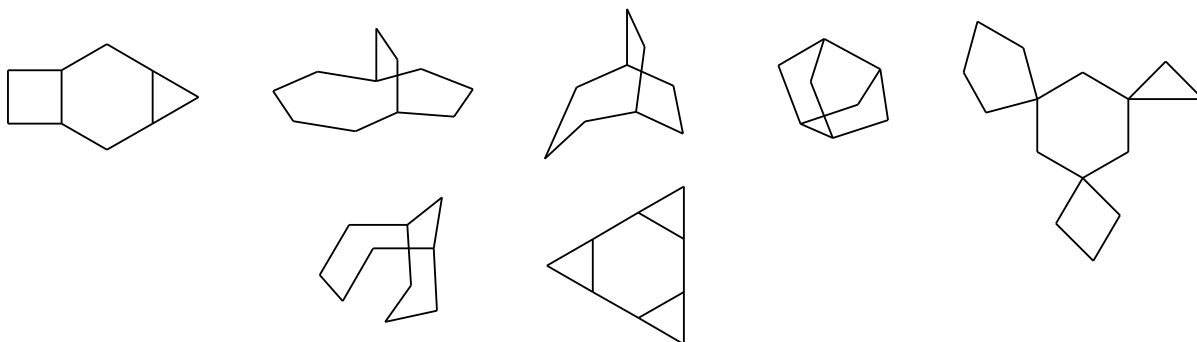


22. Осуществите превращения:

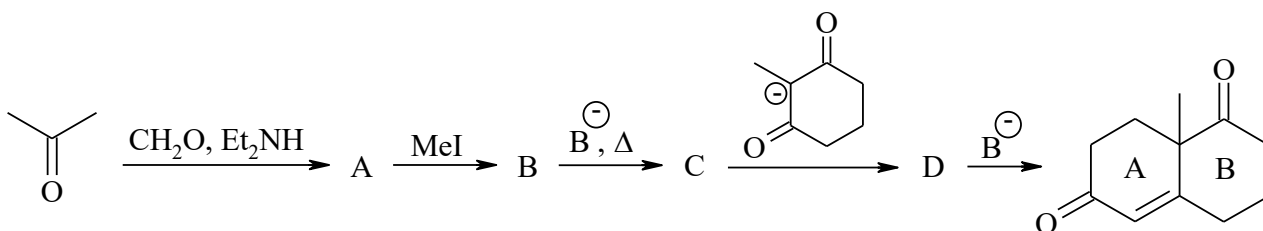


23. 2,5-Диметилциклопентан-1,1-дикарбоновая кислота может быть получена в виде двух соединений (1) и (2), которые различаются по т.пл. Соединение (1) при декарбоксилировании дает две 2,5-диметилциклопентанкарбоновые кислоты, а соединение (2) – лишь одну. Установите строение соединений (1) и (2).

24. Назовите по систематической номенклатуре:

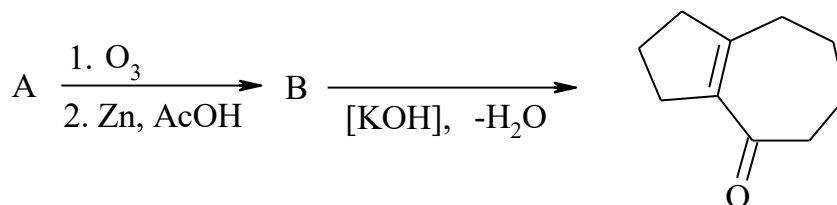


25. Осуществите превращения:

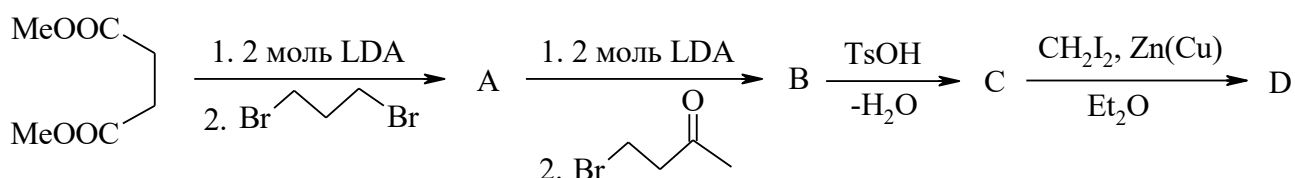


26. Объясните различие в реакционной способности *цис*- и *транс*-изомеров 1-хлор-2-*трет*-бутилциклогексана в реакциях дегидрохлорирования.

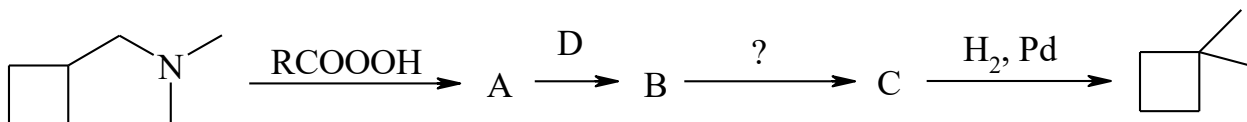
27. Установите структуру исходных соединений, учитывая, что В вступает во внутримолекулярную кротоновую конденсацию:



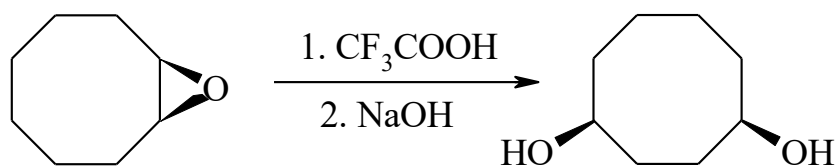
28. Осуществите превращения:



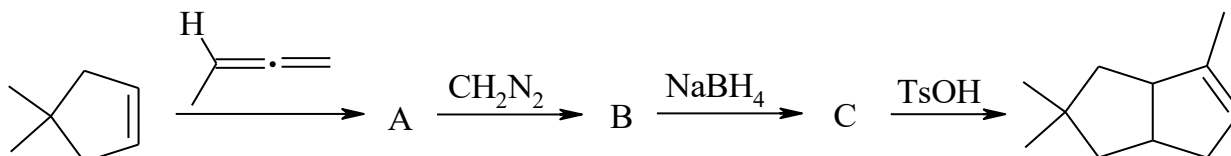
29. Укажите и назовите все продукты и реагенты:



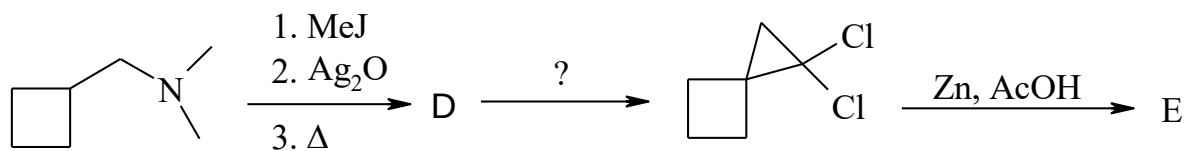
30. Поясните причину образования диола *цис*-конфигурации:



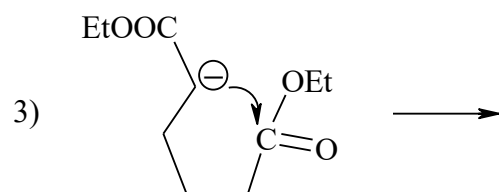
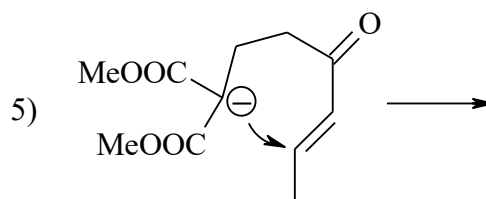
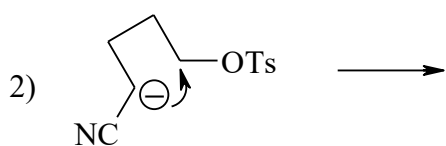
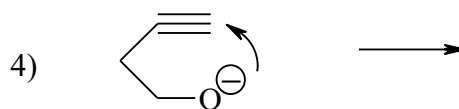
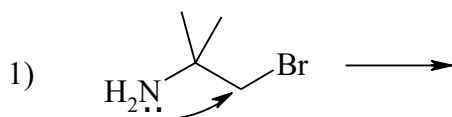
31. Осуществите превращения:



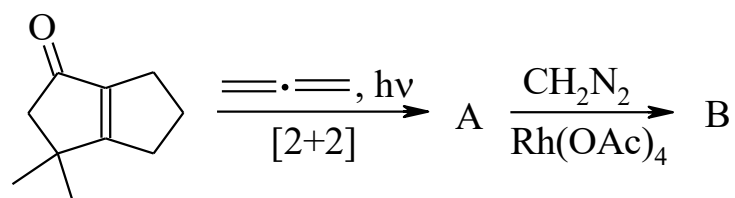
32. Укажите и назовите все продукты и реагенты:



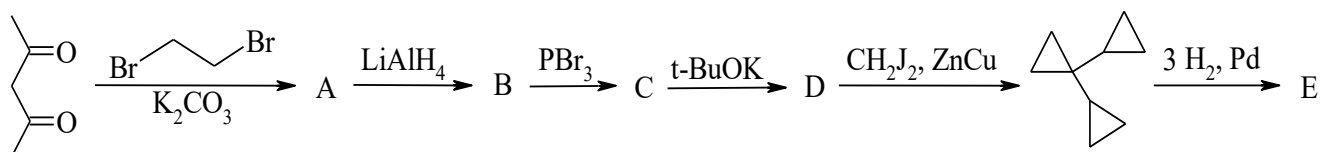
33. Какой процесс разрешен согласно правил Болдуина? Классифицируйте приведенные реакции.



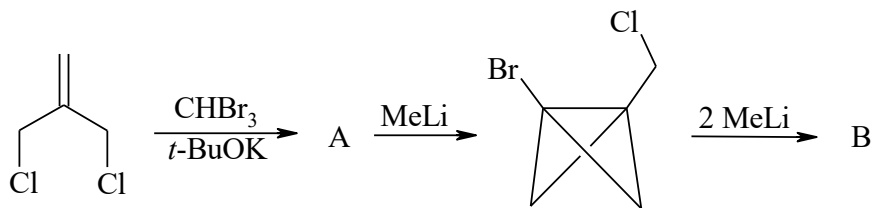
34. Осуществите превращения:



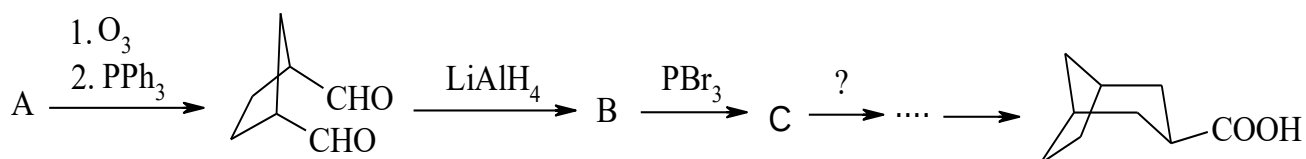
35. Укажите и назовите все продукты и реагенты:



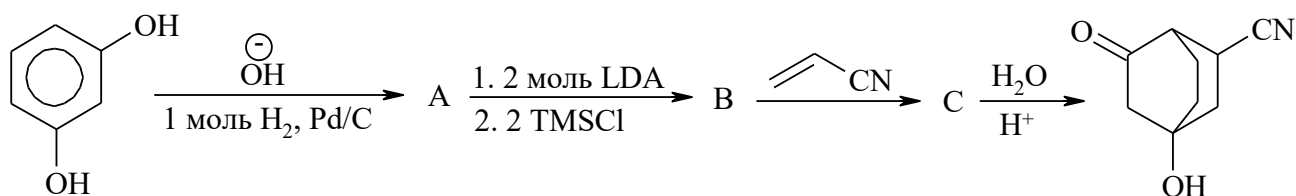
36. Осуществите превращения:



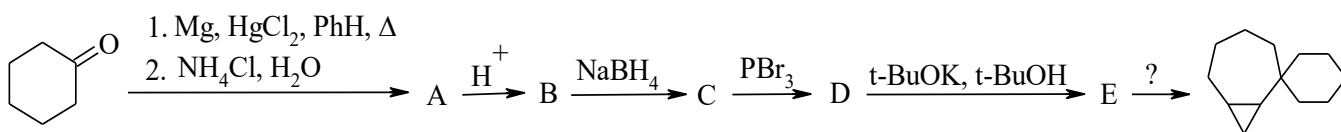
37. Укажите и назовите все продукты и реагенты:



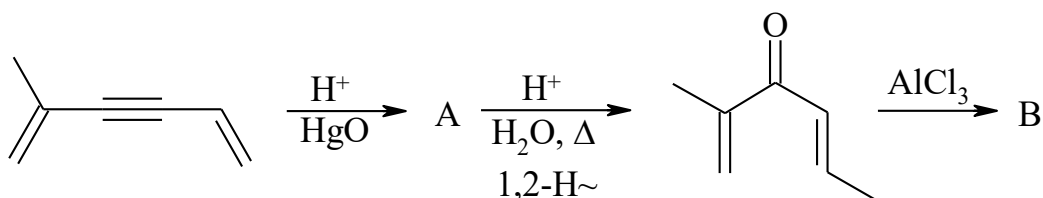
38. Осуществите превращения:



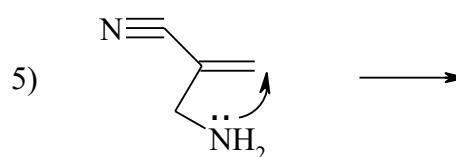
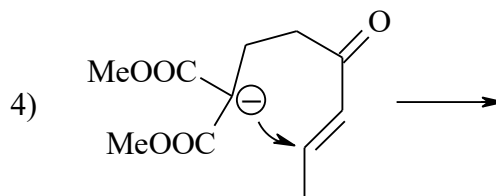
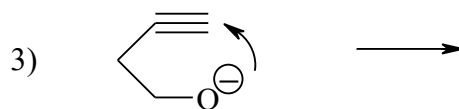
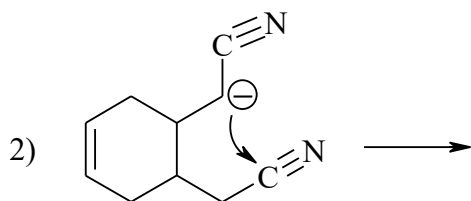
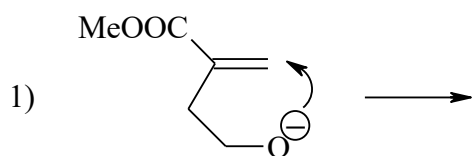
39. Укажите и назовите все продукты и реагенты:



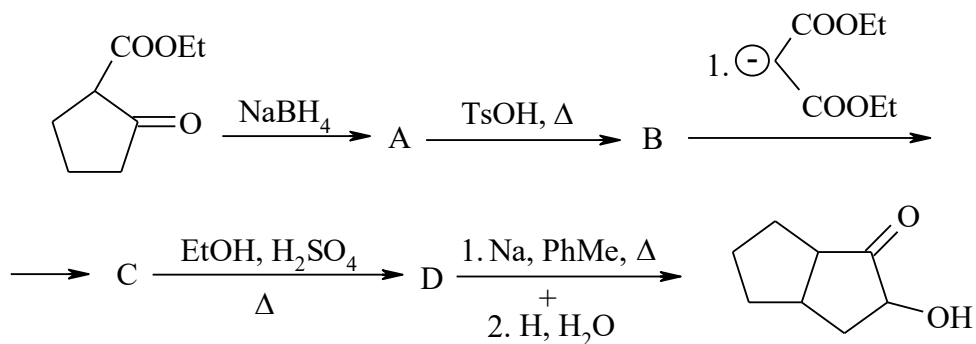
40. Осуществите превращения:



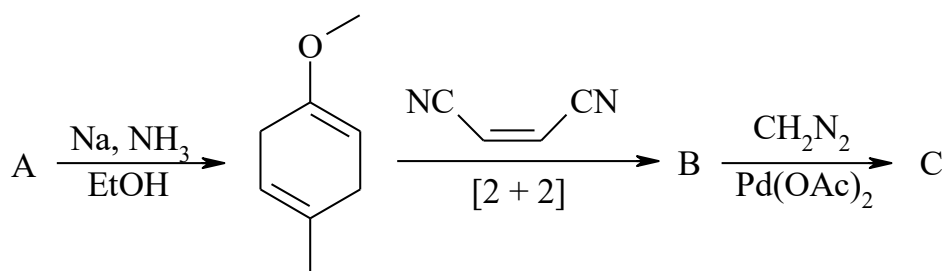
41. Какой процесс разрешен согласно правил Болдуина? Классифицируйте приведенные реакции.



42. Укажите и назовите все продукты и реагенты:

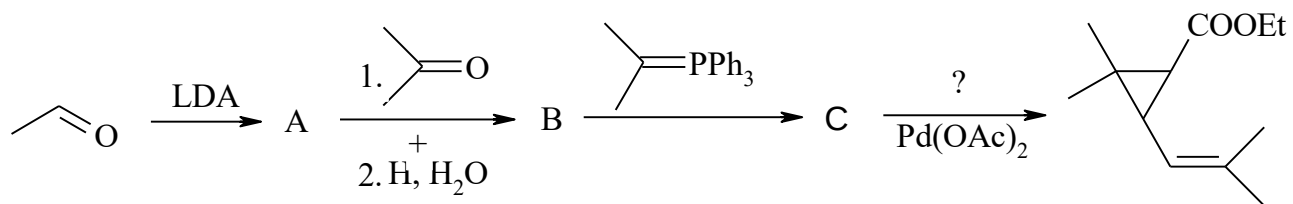


43. Укажите и назовите все продукты и реагенты:



44. Предложите способ получения 2-адамантанона из циклопентадиена.

45. Укажите и назовите все продукты и реагенты в синтезе рацемической хризантемовой кислоты:



БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ли Дж. Дж. Именные реакции. Механизмы органических реакций / Пер. с англ. В.М. Демьянович. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 456 с.
2. Смит В.А., Дильман А.Д. Основы современного органического синтеза: учебное пособие. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 750 с.
3. Хельвинкель Д. Систематическая номенклатура органических соединений / Пер. с англ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 232 с.
4. Курц А.Л., Ливанцов М.В., Чепраков А.В. и др. Задачи по органической химии с решениями / А.Л. Курц, М.В. Ливанцов, А.В. Чепраков и др. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. – 264 с.
5. Разин В.В., Костиков Р.Р. Задачи и упражнения по органической химии. – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2009. – 336 с.
6. Органическая химия. Задачи по общему курсу с решениями : учебное пособие : в 2 ч. Ч. I / М. В. Ливанцов [и др.] ; под. ред. Академика РАН Н.С. Зефирова. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 256 с. : ил. – (Учебник для высшей школы).
7. Органическая химия. Задачи по общему курсу с решениями : учебное пособие : в 2 ч. Ч. II / М. В. Ливанцов [и др.] ; под. ред. Академика РАН Н.С. Зефирова. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 714 с. : ил. – (Учебник для высшей школы).
8. Сборник задач по органической химии: учебное пособие / Под ред. А.Е. Агрономова. – М.: МГУ, 2000. – 160 с.
9. Петров, А.А. Органическая химия: учебник для вузов / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трощенко. – СПб.: Иван Фёдоров, 2002. – 624 с.
10. Органическая химия: сборник задач и упражнений / Сост. В.А. Шадрикова, Д.В. Осипов, В.А. Ширяев, И.Б. Костылева, Ю.Н. Климочкин – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2014. – 72 с.
11. Боровлев, И.В. Органическая химия: термины и основные реакции / И.В. Боровлев. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2010. – 359 с.: ил.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Обозначения радикалов	3
Перечень принятых сокращений	3
Предисловие	4
1. Номенклатура, изомерия алициклических и каркасных соединений	5
2. Напряжение в алициклах	8
3. Конформационный анализ	11
4. Способы построения моноциклических систем	16
5. Методы построения бициклических систем	22
6. Способы построения полициклических систем	27
7. Химические свойства моноциклических систем	34
8. Химические свойства бициклических и полициклических систем	39
Перечень вопросов для подготовки к экзамену	43
Перечень задач для подготовки к экзамену	46
Библиографический список	56

Учебное издание

Химия алициклических и каркасных соединений
2-е издание, дополненное и переработанное

ИВЛЕВА Елена Александровна
КЛИМОЧКИН Юрий Николаевич

В авторской редакции

Подписано в печать 20.02.18
Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная
Усл. п. л. 3.42. Уч.-изд. л. 3.36.
Тираж 50 экз. Рег. № 26/18

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Самарский государственный технический университет»
443100 г. Самара, Молодогвардейская, 244. Главный корпус

Отпечатано в типографии
Самарского государственного технического университета
443100 г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Корпус №8