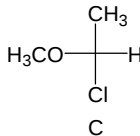
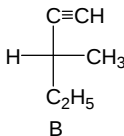
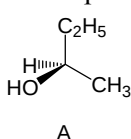


## 2. Оптическая изомерия

2.1. Определите абсолютную конфигурацию приведенных ниже веществ по *R,S*-номенклатуре. Структуры **B** и **C** являются формулами Фишера.



2.2.\* Напишите формулы всех соединений  $C_5H_{10}$ , которые могут существовать в виде стереоизомеров. Дайте им названия в терминах: *цис*, *транс*, *R*, *S*, *мезо*.

2.3. Нарисуйте проекционные формулы всех оптически активных соединений состава  $C_3H_6BrCl$ . Любой из них назовите по номенклатуре IUPAC с учетом *R,S*-классификации.

2.4. Нарисуйте проекционные формулы энантиомеров соединения состава  $C_4H_9Cl$  и назовите их по номенклатуре IUPAC с учетом *R,S*-классификации. Приведите структурную формулу оптически неактивного соединения того же состава.

Выполните то же задание для соединения  $C_3H_6Br_2$ .

2.5. Изобразите производные циклопропана с брутто-формулой  $C_4H_7Cl$  и назовите их по номенклатуре IUPAC. Пометьте звездочкой хиральные центры во всех структурах. Для каждого изомера изобразите все возможные стереоизомеры. Укажите, какие из них являются энантиомерами, а какие – диастереомерами.

Выполните то же задание для: а) производного циклопропана с брутто-формулой  $C_6H_{12}$ ; б) производного циклобутана с брутто-формулой  $C_6H_{12}$ .

2.6. Изобразите структуры соединений  $C_3H_3Br_2Cl$ , имеющих энантиомеры. Пометьте звездочкой один из хиральных атомов углерода. Какую конфигурацию по *R,S*-номенклатуре имеет этот оптический центр?

Выполните то же задание для соединения  $C_3H_4BrCl$ .

2.7. Изобразите структуры цикlopентанов  $C_5H_8Cl_2$ , имеющих энантиомеры. Пометьте звездочкой один из хиральных атомов углерода. Какую конфигурацию в *R,S*-классификации имеет этот оптический центр?

2.8. Изобразите и назовите по номенклатуре IUPAC все структурные изомеры циклического трехчленного углеводорода, содержащего две метильные группы в качестве заместителей. Дополните рисунок всеми возможными стереоизомерами. Укажите, какие из них являются энантиомерами, а какие – диастереомерами? Поставьте звездочкой все хиральные центры во всех структурах, один из энантиомеров назовите по номенклатуре IUPAC с указанием его абсолютной конфигурации.

2.9. Считая цикл плоским, изобразите все стереоизомеры 1,2,2,3,3,4-гексаметилциклогексана. Какие из них являются энантиомерами, а какие – диастереомерами? Определите абсолютную конфигурацию при асимметрических атомах углерода любого из стереоизомеров и объясните решение, используя проекцию Фишера.

2.10.\* К какой из форм – *эритро*- или *трео*- – относится оптически активная винная кислота? Объясните с привлечением проекции Фишера и структуры типа «козлы». Ответьте на те же вопросы для случая мезовинной кислоты.

2.11. Напишите структурные формулы соединений  $C_4H_7Br$  и используйте их для иллюстрации следующих терминов: структурные изомеры, геометрические изомеры, хиральные соединения, энантиомеры, диастереомеры.

2.12. Изобразите в виде проекций Фишера все стереоизомеры приведенных ниже соединений и укажите энантиомерные и диастереомерные пары: а)  $C_2H_5CH(OH)-CH(OH)CH_3$ ; б)  $C_2H_5CH(OH)-CH(CH_3)COOH$ ; в)  $C_2H_5CH(OH)-CH(CH_3)NH_2$ .

Изобразите в проекции типа «козлы» и в проекции Ньюмена (вдоль показанной в формуле связи C–C) наиболее устойчивые конформации для любых двух стереоизомеров (не энантиомеров!). Обоснуйте свое мнение.

2.13. Изобразите и назовите изомеры диметилциклобутана, являющиеся *мезо*-формами. Приведите примеры диметилциклобутанов, существующих в виде энантиомеров, *цис*-, *транс*-изомеров.

2.14. Сколько стереоизомеров имеет следующее соединение? Напишите формулы этих стереоизомеров и проиллюстрируйте с их помощью понятия «энантиомеры», «диастереомеры»:  $CH_3CH(Br)CH(CH_3)C(CH_3)_3$

2.15.\* Определите изомер нитросоединения с брутто-формулой  $C_3H_5NO_2$ , в котором: а) замещение одного из атомов протия на дей-

терий приводит к соединению, существующему в виде одной пары энантиомеров. Изобразите структурную формулу этого соединения. Укажите асимметрический центр и определите в *R,S*-классификации абсолютную конфигурацию одного из энантиомеров; б) замещение одного из атомов протия на дейтерий приводит к соединению, существующему в виде двух пар энантиомеров. Изобразите структурную формулу этого соединения. Укажите в этом соединении тот атом, к которому следует переместить дейтерий, чтобы соединение не проявляло оптической активности.

2.16. Изобразите и назовите по номенклатуре IUPAC все структурные изомеры циклического трехчленного углеводорода, содержащего один атом хлора и метильную группу в качестве заместителей. Дополните рисунок всеми возможными стереоизомерами, укажите, какие из них являются энантиомерами, а какие – диастереомерами. Поставьте звездочкой все хиральные центры во всех структурах. Один из энантиомеров назовите по номенклатуре IUPAC с указанием его абсолютной конфигурации.

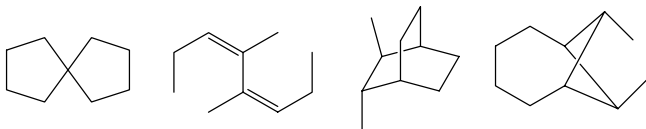
2.17. Изобразите и назовите по номенклатуре IUPAC все структурные изомеры циклического четырехчленного углеводорода, содержащего две метильных группы в качестве заместителей. Дополните рисунок всеми возможными стереоизомерами. Укажите, какие из них являются энантиомерами, а какие - диастереомерами, поставьте звездочкой все хиральные центры во всех структурах. Один из энантиомеров назовите по номенклатуре IUPAC с указанием его абсолютной конфигурации.

2.18. Изобразите структурные формулы всех гомологов цикlopentана, в молекуле которых находится семь атомов углерода. Какие из этих соединений могут быть разделены на энантиомеры? Для одного из энантиомеров укажите абсолютную конфигурацию по *R,S*-номенклатуре и укажите среди изображенных вами структур диастереомер этого энантиомера; является ли он хиральным?

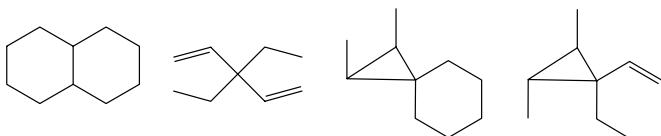
2.19. Изобразите структурные формулы всех гомологов циклобутана, в молекуле которых находится шесть атомов углерода. Какие из этих соединений могут быть разделены на энантиомеры? Для одного из энантиомеров укажите абсолютную конфигурацию по *R,S*-номенклатуре и укажите среди изображенных вами структур диастереомеры этого энантиомера; являются ли они хиральными?

2.20. Из приведенных ниже соединений укажите те, которые могут существовать в виде энантиомеров, отметьте все асимметричные атомы.

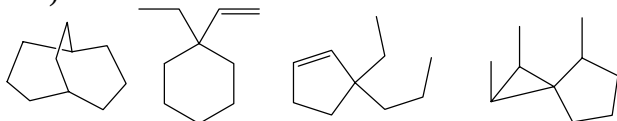
а)



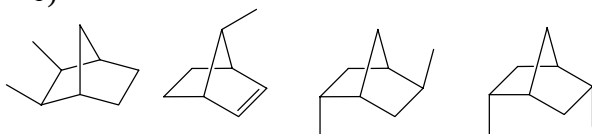
б)



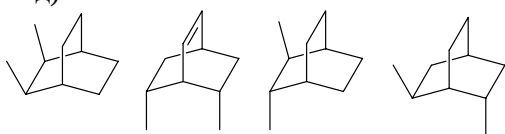
в)



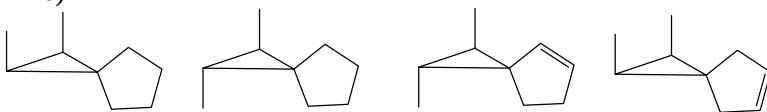
г)\*



д)

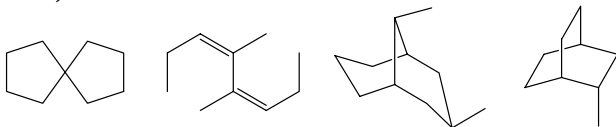


е)

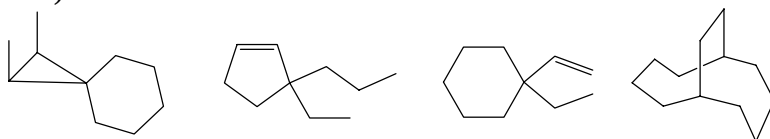


2.21. Из приведенных ниже структур выберите те, для которых справедливы утверждения: а) соединение отвечает формуле  $C_nH_{2n-2}$  (приведите алгоритм опознания!); б) соединения являются гомологами; в) соединения являются структурными изомерами; г) соединение может быть разделено на оптические изомеры.

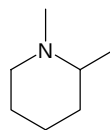
а)



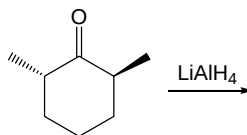
б)



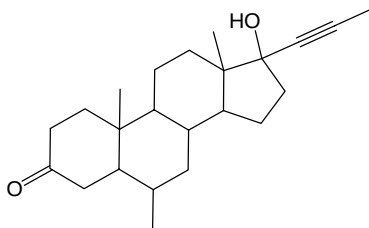
2.22. Определите относительную устойчивость конформеров типа «кресло» приведенного диметилпиперидина, имеющего удельное вращение  $[\alpha]_{\lambda}^t = 0$ , не изменяющееся при разбавлении образца инертным растворителем. Поясните ваш выбор.



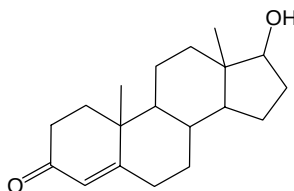
2.23.\* Определите стереохимический результат реакции восстановления данного кетона в спирт и укажите, будет ли продукт реакции обладать оптической активностью, почему?



2.24.\* Укажите асимметрические центры в молекуле диметистерона (перорального противозачаточного средства).



Диметистерон



Тестостерон

При восстановлении кетонов в некоторых условиях образуются спирты, реакция происходит нестереоселективно. Сколько оптических изомеров образуется при восстановлении одного из энантиомеров диметистерона? Как эти изомеры относятся друг к другу с точки зрения оптической изомерии? В равных ли количествах образуются эти изомеры? Будет ли оптически активной смесь полученных соединений, почему?

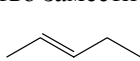
Ответьте на те же вопросы для случая тестостерона – одного из мужских половых гормонов.

2.25. Изобразите структурную формулу 5-(5,6-диметилциклогексен-2-ил-1)гексан-3-ола и отметьте звездочками асимметричные атомы углерода. Сколько энантиомеров существует у этого соединения?

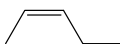
2.26. Изобразите структурную формулу 6-(1,4-диметилциклопентен-2-ил-1)-3-этилгексан-2-ола и отметьте звездочками асимметричные атомы углерода. Сколько энантиомеров существует у этого соединения?

### Решения некоторых задач

2.2. *Цис-транс*-изомерия возникает в алкенах, содержащих различные заместители у кратной связи (*цис*- и *транс*-пентены-2) и циклоалканах, содержащих два заместителя (*цис*- и *транс*-диметилциклопропаны). Для обозначения расположения заместителей у кратной связи в пространстве лучше использовать понятия *E*- и *Z*- изомеров. Для наличия энантиомеров необходима хиральность молекулы, что реализуется в случае *транс*-1,2-диметилциклопропанов; *цис*-1,2-диметилциклопропан является мезоформой (оптически неактивен, поскольку имеет плоскость симметрии). На схеме изображено, как определялась конфигурация асимметрического центра помеченного «\*» (указано старшинство заместителей).



*транс*-пентен-2  
*E*-пентен-2



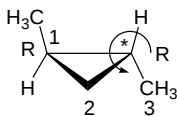
*цис*-пентен-2  
*Z*-пентен-2



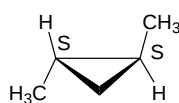
*транс*-1,2-диметил-  
циклопропан



*цис*-1,2-диметил-  
циклопропан  
*мезо*-1,2-диметил-  
циклопропан

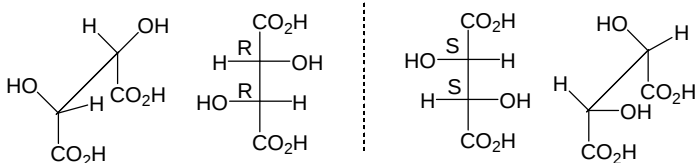


1*R*,2*R*-1,2-диметил-  
циклопропан



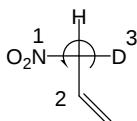
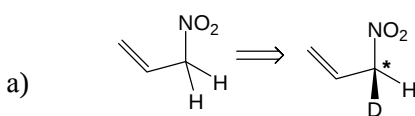
1*S*,2*S*-1,2-диметил-  
циклопропан

2.10. Ниже изображена оптически активная винная кислота в виде проекций Фишера и типа «козлы». Видно, что одинаковые заместители не заслоняют друг друга, следовательно, оптически активная винная кислота относится к *трео*-форме.

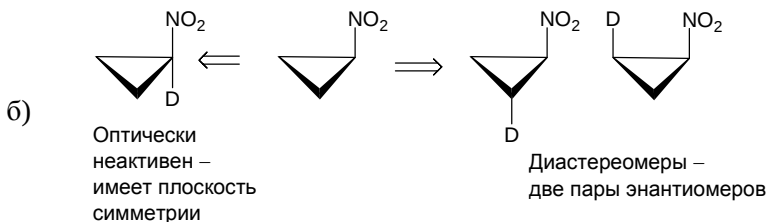


Оптически активная  
винная кислота

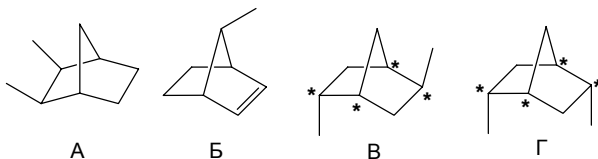
2.15.



(S)-3-дейтеро-3-  
нитропропен

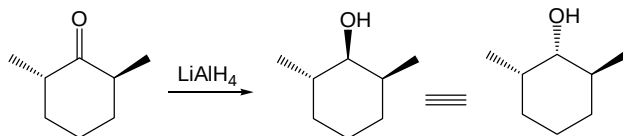


2.20г.

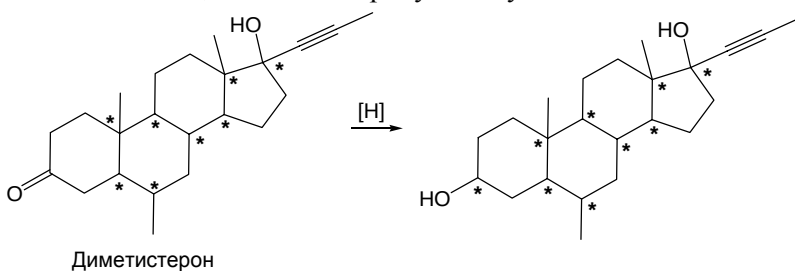


Соединения **А** и **Б** ахиральны – имеют плоскость симметрии, **В** и **Г** – хиральны, в каждом по 4 асимметрических центра, отмеченных «\*».

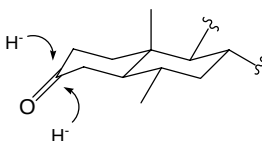
2.23. В результате восстановления образуется единственный оптический изомер, поскольку атака гидрид-иона с любой стороны  $\pi$ -системы карбонильной группы приводит к одному и тому же стереохимическому результату (ср. с задачей 2.16).



2.24. В молекуле диметистирона присутствует восемь асимметрических атомов углерода, в продукте его восстановления – девять. Реакция восстановления происходит нестереоселективно, и, следовательно, конфигурация возникающего асимметрического центра может быть как *S*, так и *R*, а поскольку конфигурация остальных центров не изменяется, то в результате образуется смесь двух соединений, являющихся диастереомерами (эпимерами). Каждый из диастереомеров является оптически активным соединением, причем величина их удельного оптического вращения может совпасть по абсолютной величине или по направлению только случайно (скорее всего, они различны, как и все остальные физические свойства двух диастереомеров). Таким образом, если исходный диметистирон был оптически активен, то и смесь продуктов будет оптически активной.



Диастереомеры, будучи изомерами, имеют различные теплоты образования, и, следовательно, скорости реакций, ведущих к их образованию, будут отличаться, и они будут образовываться в неодинаковом количестве.



Неодинаковое количество образующихся диастереомеров можно объяснить также тем фактом, что атака нуклеофила по карбонильной группе, приводящая к тому или иному диастереомеру, должна происходить с различных сторон  $\pi$ -системы, и эти стороны отличаются по пространственной доступности.