

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ БЮДЖЕТНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра органической, биоорганической и медицинской химии

А. А. Данилин, В. В. Вишняков, П. П. Пурьгин

## **АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ**

*Утверждено редакционно-издательским советом университета  
в качестве учебного пособия*

Самара  
Издательство «Самарский университет»  
2014

УДК 541.6  
ББК 24.7  
Д18

Рецензенты : д-р хим. наук, проф. С. В. Курбатова,  
д-р хим. наук, проф. И. К. Моисеев

**Данилин, А. А.**

Д18 Алициклические углеводороды: учебное пособие / А. А. Данилин,  
В. В. Вишняков, П. П. Пурыгин. – Самара : Изд-во «Самарский университет»,  
2014. – 64 с.

Данное учебное пособие разработано в соответствии с программой дисциплины «Органическая химия». Представленный в пособии материал позволит студентам качественно освоить основы строения и химии алициклических углеводородов как одного из важнейших классов органических соединений, а также взглянуть с современных позиций на вопросы синтеза и реакционной способности цикланов.

Предназначено студентам 3 курса химического факультета университетов, а также магистрантам и аспирантам, специализирующимся в области органической химии.

УДК 541.6  
ББК 24.7

- © Данилин А. А., Вишняков В. В., Пурыгин П. П., 2014
- © Самарский государственный университет, 2014
- © Оформление. Издательство «Самарский университет», 2014

---

Публикуется в авторской редакции  
Титульное редактирование *Т. А. Мурзиновой*  
Компьютерная верстка, макет *Н. П. Бариновой*

Подписано в печать 14.05.2014. Формат 60x84/16. Бумага офсетная. Печать оперативная.  
Усл.-печ. л. 3,72; уч.-изд. л. 4,0. Гарнитура Times. Тираж 100 экз. Заказ № 2523.  
Издательство «Самарский университет» 443011, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

Тел. 8 (846) 334-54-23.

Отпечатано на УОП СамГУ.

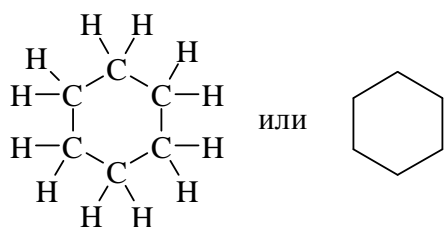
## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
Номенклатура .....	6
Форма колец.....	9
Напряжение алициклов.....	15
Количественная оценка энергии напряжения в циклоалканах.....	18
Изомерия производных циклоалканов.....	29
Способы синтеза.....	39
Химические свойства алициклических углеводородов.....	45
Структура кольца и реакционная способность.....	52
Конденсированные кольцевые системы.....	57
Полициклические кольцевые системы.....	61
Библиографический список.....	64

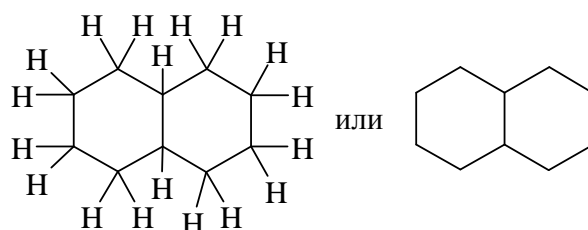
## ВВЕДЕНИЕ

Молекулы, содержащие кольцевые системы, очень важны. Их можно использовать для изучения механизмов реакций, когда получение такой информации в ряду ациклических соединений затруднено. Циклические молекулы обладают стереохимическими свойствами, которые не свойственны большинству ациклических молекул. (Примером может служить *ограниченное вращение вокруг простых связей в кольцевых системах*). В природе встречается огромное количество циклических молекул: фактически циклических молекул больше, чем ациклических. К природным веществам, содержащим циклы различного типа, относятся пенициллин, холестерин, никотин, ДНК, РНК, камфора и каннабинол. Начнем с изучения различных типов кольцевых систем, с которыми Вы можете встретиться.

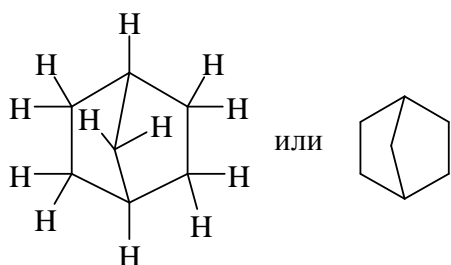
**Циклоалкан** – это углеводород с циклическим скелетом, содержащий атомы углерода только в  $sp^3$ -гибридизованном состоянии. Соединение, в котором один и тот же атом принадлежит двум кольцам, называется **спиром соединением**. **Конденсированной** называется система, в которой общими для обоих колец являются *соседние* атомы. Если же общие для обоих колец атомы не являются соседними, то такая система будет **мостиковой**, а рассматриваемые атомы – *мостиковыми*.



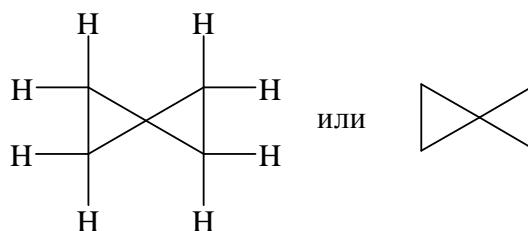
циклогексан  
(моноциклический карбоцикл)



декалин  
(конденсированный бициклический углеводород)



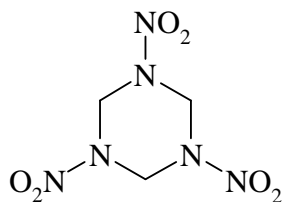
бицикло[2.2.1]гептан  
(мостиковый бициклический углеводород)



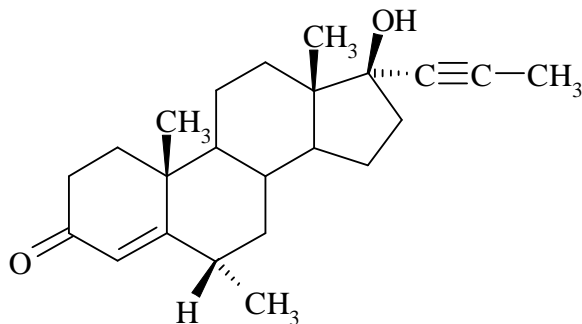
спиро[2.2]пентан  
(бициклический спироалкан)

Кольца, содержащие гетероатомы (атомы, отличные от углерода), называются **гетероциклами** в отличие от описанных выше **карбоциклов**. Неред-

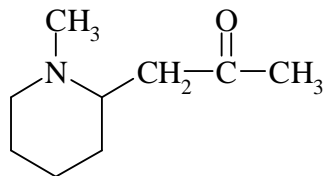
ко встречаются полициклические соединения (т.е. соединения, содержащие более одного цикла), в которых есть и гетеро- и карбоциклы. Некоторые из практически важных кольцевых систем показаны ниже.



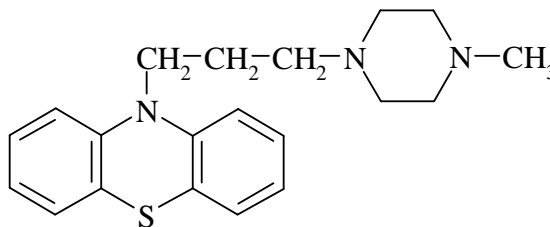
циклонит  
(взрывчатое вещество)



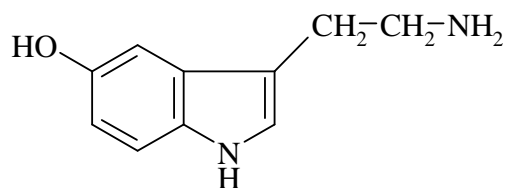
диметистерон  
(противозачаточное средство)



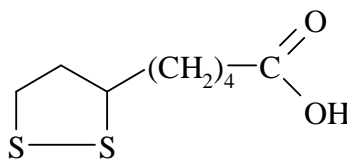
N-метилпелтьерин  
(противоглистный препарат)



перазин  
(транквилизатор)



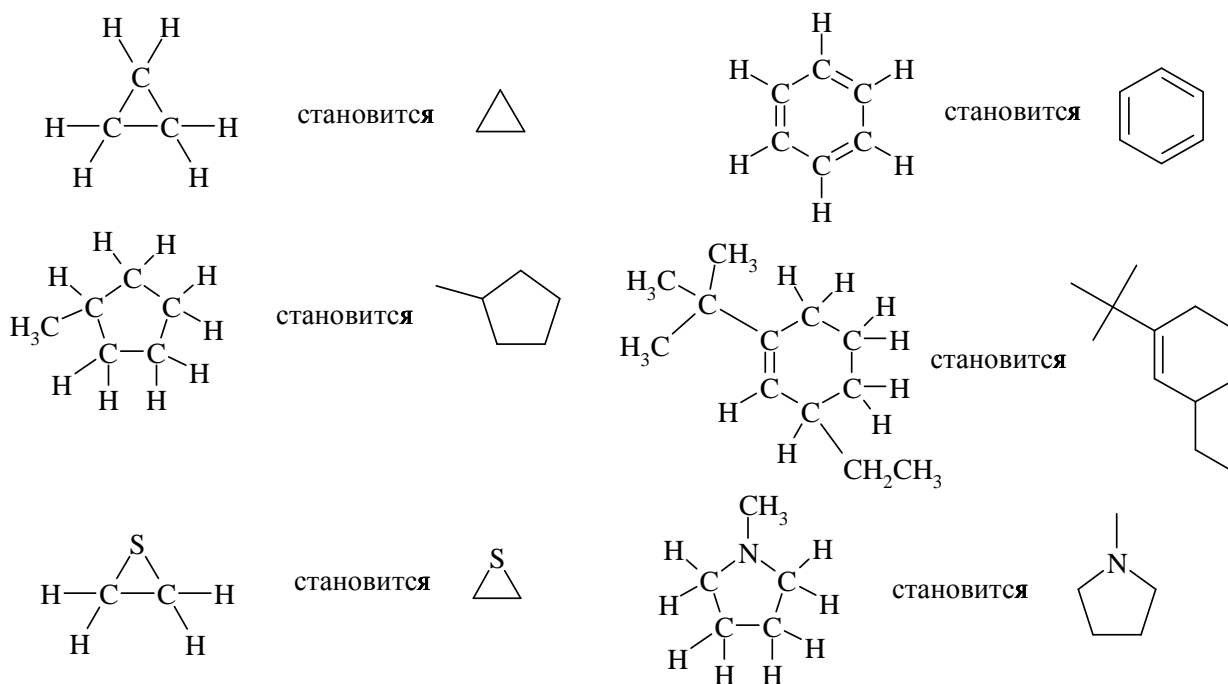
серотонин  
(сосудосуживающее средство)



липовая кислота  
(биологическое окислительное  
декарбоксилирование)

Существует общий способ изображения карбоциклических соединений с помощью правильных многоугольников. Так, наиболее простым обозначением трехчленного кольца является правильный треугольник, шестичленного – правильный шестиугольник и т.д. При таком обозначении предполагается, что пересечение двух линий представляет собой  $-CH_2-$  группу. Если же вместо метиленовой группы имеется гетероатом, то его вписывают в места пересечения прямых, образующих многоугольник. Далее, распространяя этот способ сокращенного написания формул циклических соединений, используют прямую линию для обозначения метильной группы, а три пересекающиеся линии – для метиновой группы.

Несколько примеров, приведенных ниже, должны разъяснить этот способ обозначения и показать, как с его помощью можно упростить написание алкильных заместителей и циклических систем.



## НОМЕНКЛАТУРА

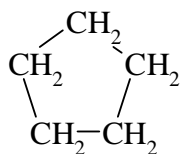
Названия простых циклоалканов  $(\text{CH}_2)_n$  образуются путем добавления приставки цикло- к названиям соответствующих линейных углеводородов.

Таблица 1

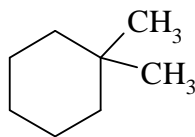
Циклоалканы  $(\text{CH}_2)_n$

n	Соединение	т.кип., °C (т.пл., °C)	Классификация	Напряженность
3	Циклопропан	-33	Малые циклы	напряженные
4	Циклобутан	13		
5	Циклопентан	50	Нормальные (обычные) циклы	ненапряженные
6	Циклогексан	81		
7	Циклогептан	118		
8	Циклооктан	149	Средние циклы	средненапряженные
9	Циклононан	178		
10	Циклодекан	201		
11	Циклоундекан	(4)		
12	Циклододекан	(63)	Макроциклы ( $n \geq 12$ )	ненапряженные

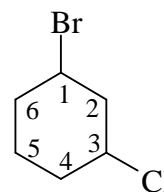
Замещенные циклоалканы называют и нумеруют так же, как и их ациклические (нециклические) аналоги.



циклопентан

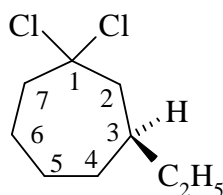


1,1-диметилциклогексан

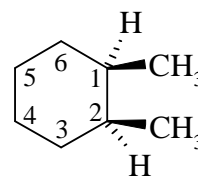


1-бром-3-хлорциклогексан

Для обозначения абсолютной конфигурации хиральных центров к названиям прибавляют соответствующие приставки. Два примера приведены ниже.

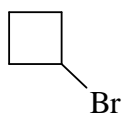


(3S)-1,1-дихлор-3-этилциклогептан

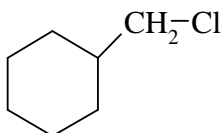


(1R, 2S)-1,2-диметилциклогексан

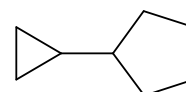
Монозамещенные циклоалканы иногда называют, взяв за основу название циклоалкильного заместителя. Обычно эти названия используют для галогензамещенных циклоалканов.



бромциклобутан  
(циклобутилбромид)

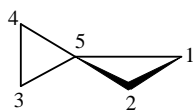


хлорметилциклогексан  
(циклогексилметилхлорид)

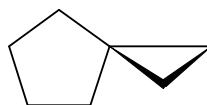


циклопропилциклопентан

Название спироциклического соединения образуют из названия соответствующего алкана и цифрами в квадратных скобках указывают, сколько углеродных атомов находится по каждую сторону от общего (узлового) углеродного атома. Циклы в молекуле спироалкана размещены во взаимно перпендикулярных плоскостях, как это предопределяет  $sp^3$ -гибридизация узлового углеродного атома. Нумерацию спироалканов начинают всегда с меньшего цикла, а узловой атом нумеруют последним:



спиро[2.2]пентан



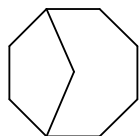
спиро[2.4]гептан



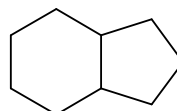
спиро[3.4]октан

Бициклические системы называют, исходя из общего числа атомов углерода в кольцевой системе и добавляя приставку *бицикло*. Наиболее заме-

щенные атомы углерода циклической системы, связанные между собой мостиковой полиметиленовой цепью различных размеров, называют *атомами углерода в голове моста*. Длина таких мостиков указывается цифрами в квадратных скобках, разделяемыми запятыми или точками и перечисляемыми в порядке убывания длины мостиков (ставятся между приставкой бицикло и основным названием).

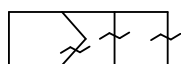


бицикло[4.2.1]нонан

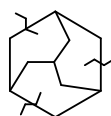


бицикло[4.3.0]нонан

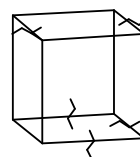
Возможны циклоалканы с тремя и более циклами (трицикло-, тетрацикло-), которые имеют два и более мостиков. Их номенклатура является сложной. Числительное три-, тетра- или пента- определяется числом связей, которые нужно разорвать, чтобы циклоалкан превращался в соединение с открытой цепью, например:



трициклононан



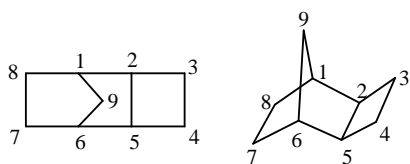
трициклодекан



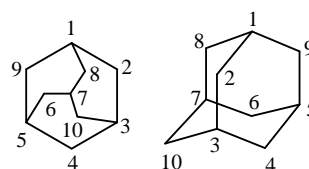
пентациклооктан  
кубан

Чтобы правильно составить название, необходимо выбрать главный цикл и главный мостик (с наибольшим числом углеродных атомов). В названии в скобках сначала указывают три цифры, относящиеся к бициклу, который образован главным циклом и главным мостиком. Следующие цифры относятся к числу углеродных атомов в других мостиках (мостиках второго приоритета). Здесь иногда необходимо указать, какие именно углеродные атомы соединены другими мостиками. Поэтому выбранный бицикл нумеруют по известному правилу, а номера соединенных мостиками углеродных атомов пишут у цифры, указывающей число углеродных атомов в данном мостике второго приоритета:





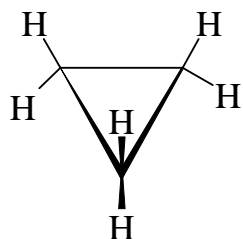
трицикло[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]нонан



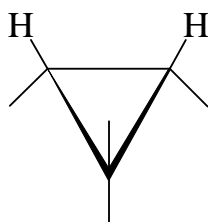
трицикло[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]декан  
адамантан

## ФОРМА КОЛЕЦ

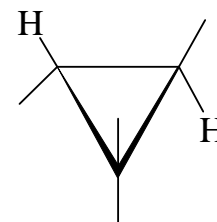
**ЦИКЛОАЛКАНЫ.** *Циклопропан* – средство для ингаляционного наркоза (т.кип. - 33°С). Должен иметь плоскую структуру, поскольку любая плоскость определяется тремя точками, а кольцо содержит всего три атома углерода. Каждый из трех атомов водорода по одну сторону от плоскости кольца занимает *транс*-положение по отношению к каждому атому водорода, находящемуся по другую сторону плоскости кольца. Любые два атома водорода, расположенные по одну сторону плоскости кольца, находятся в *цис*-положении и заслоняют друг друга. Вообще термин *цис* означает «по одну сторону», а *транс* – «по разные стороны».



циклопропан

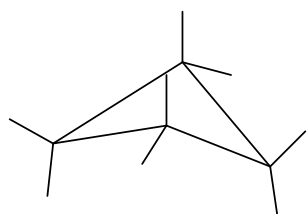


*цис*-водороды

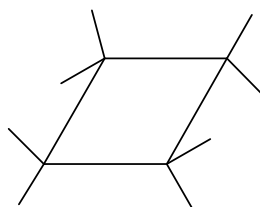
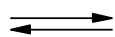


*транс*-водороды

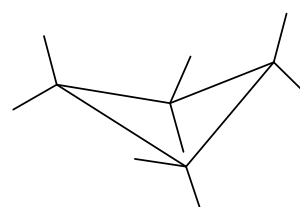
*Циклобутан* – слегка изогнутая молекула, но известны и некоторые его плоские производные. Поскольку степень изогнутости молекулы циклобутана мала, а барьер перехода низок, то производные циклобутана можно считать практически плоскими.



изогнутая

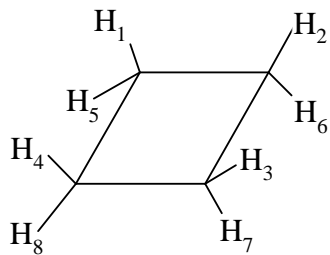


плоская



изогнутая

Ниже приведены относительные (*цис/транс*) положения атомов водорода в циклобутане. Они не зависят от формы (плоская или изогнутая) кольца.



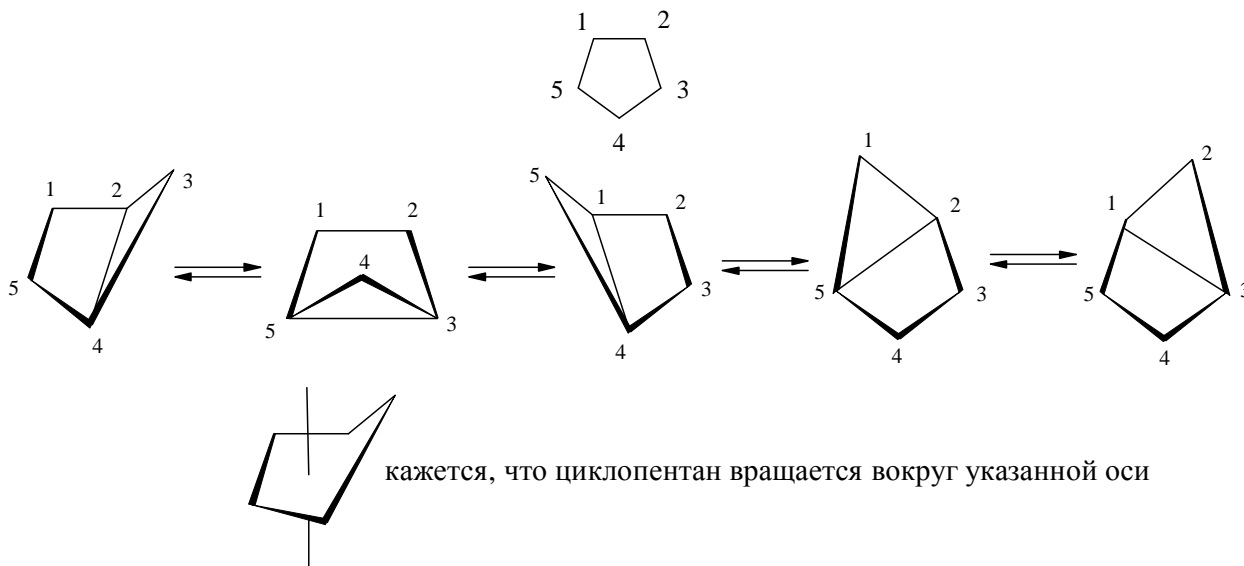
*цис*

*транс*

H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>  
 H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>  
 H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub>  
 H<sub>4</sub>, H<sub>1</sub>  
 H<sub>1</sub>, H<sub>3</sub>

H<sub>1</sub>, H<sub>6</sub>  
 H<sub>2</sub>, H<sub>7</sub>  
 H<sub>3</sub>, H<sub>8</sub>  
 H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>  
 H<sub>1</sub>, H<sub>7</sub>

*Циклопентан* (пятичленное кольцо) слегка изогнуто, причем эта изогнутость может перемещаться по кольцу в результате вращений связей С-С. (Это эквивалентно движению одного атома углерода вверх, а другого, соседнего с ним, – вниз). Кольцо циклопентана лишь слегка изогнуто (форма конверта). Каждый атом углерода в кольце циклопентана совершает последовательно движения изгиба, которые в целом можно представить себе как вращение самого кольца вокруг некоторой оси, как показано ниже:

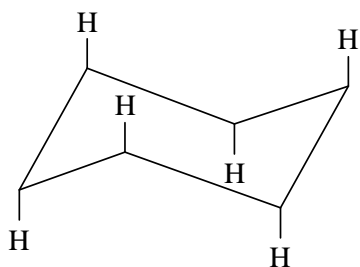


В целом этот процесс называется *псевдовращением*.

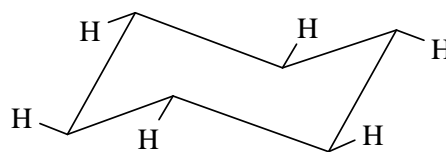
*Циклогексан* существует в нескольких важных конформациях, наиболее стабильной из которых является **конформация**, или **форма кресла**. Форма кресла имеет ось симметрии третьего порядка.



Шесть связей С-Н в циклогексане параллельны этой оси: три связи направлены вверх и три – вниз. Эти шесть атомов водорода находятся в *аксиальном (a) положении*. Оставшиеся шесть связей С-Н почти перпендикулярны оси симметрии, атомы водорода занимают *экваториальное (e) положение*. Каждый данный атом углерода связан с двумя атомами водорода: одним *a* и одним *e*. Эти связи направлены в противоположных направлениях, т.е. одна направлена вверх относительно некой идеализированной плоскости молекулы, а другая – вниз.

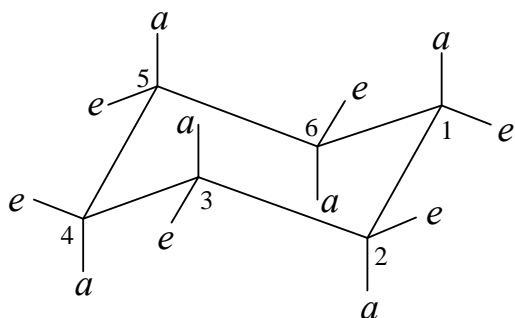


аксиальные атомы водорода в циклогексане в конформации кресла



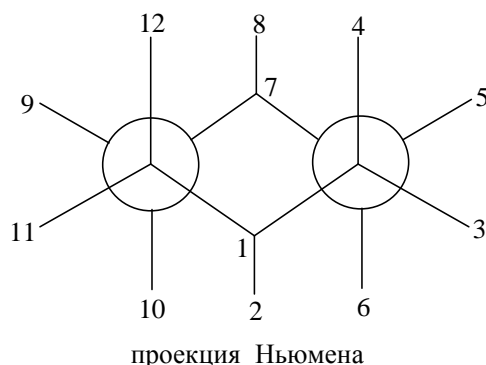
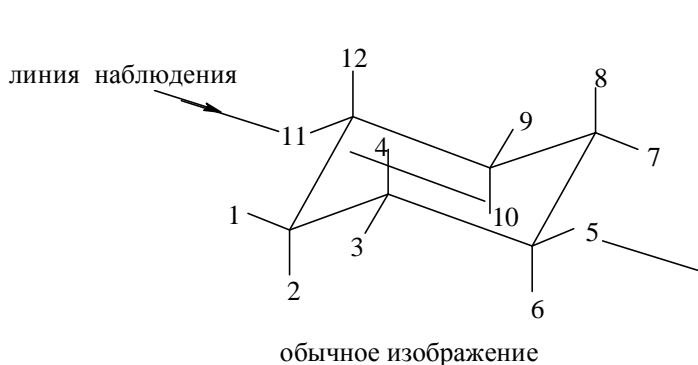
экваториальные атомы водорода в циклогексане в конформации кресла

Ниже показаны атомы водорода, находящиеся в *цис-* и *транс-* положениях по отношению к экваториальному и аксиальному атомам водорода при  $C_1$  ( $H_1^e$  и  $H_1^a$ ). Обратите внимание на чередование ...*a,e,a,e*,...

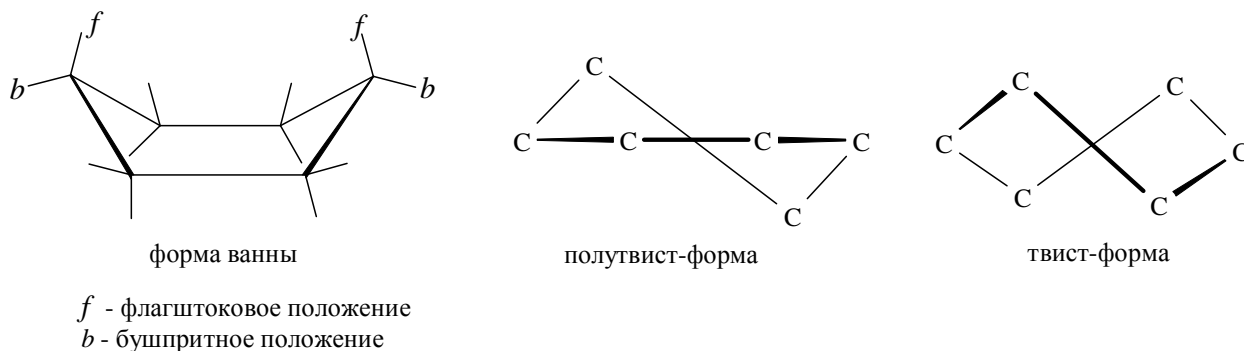


<i>цис-</i>	к $H_1^a$ :	$H_2^e, H_3^a, H_4^e, H_5^a, H_6^e$
<i>транс-</i>	к $H_1^a$ :	$H_2^a, H_3^e, H_4^a, H_5^e, H_6^a$
<i>цис-</i>	к $H_1^e$ :	$H_2^a, H_3^e, H_4^a, H_5^e, H_6^a$
<i>транс-</i>	к $H_1^e$ :	$H_2^e, H_3^a, H_4^e, H_5^a, H_6^e$

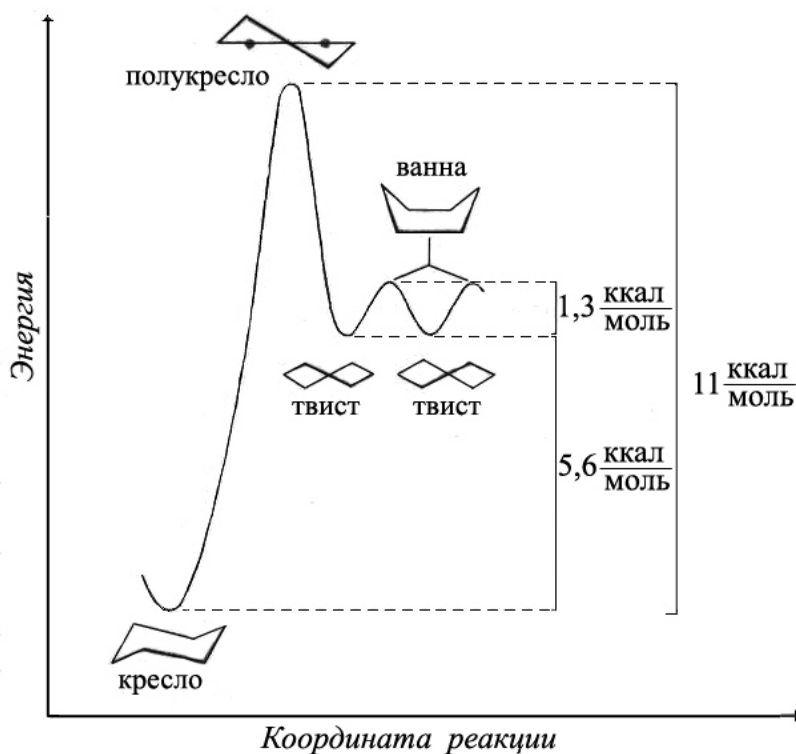
Из ньюменовской проекции «кресла» циклогексана ясно, что соседние атомы водорода не заслонены. Заметьте, что каждый четырехуглеродный бутаноподобный фрагмент (например, атомы углерода, связанные с  $H_2, H_4, H_6$ , и  $H_8$ ) находится в заторможенной конформации. Эти факторы определяют большую стабильность формы кресла по сравнению с другими конформерами циклогексана.



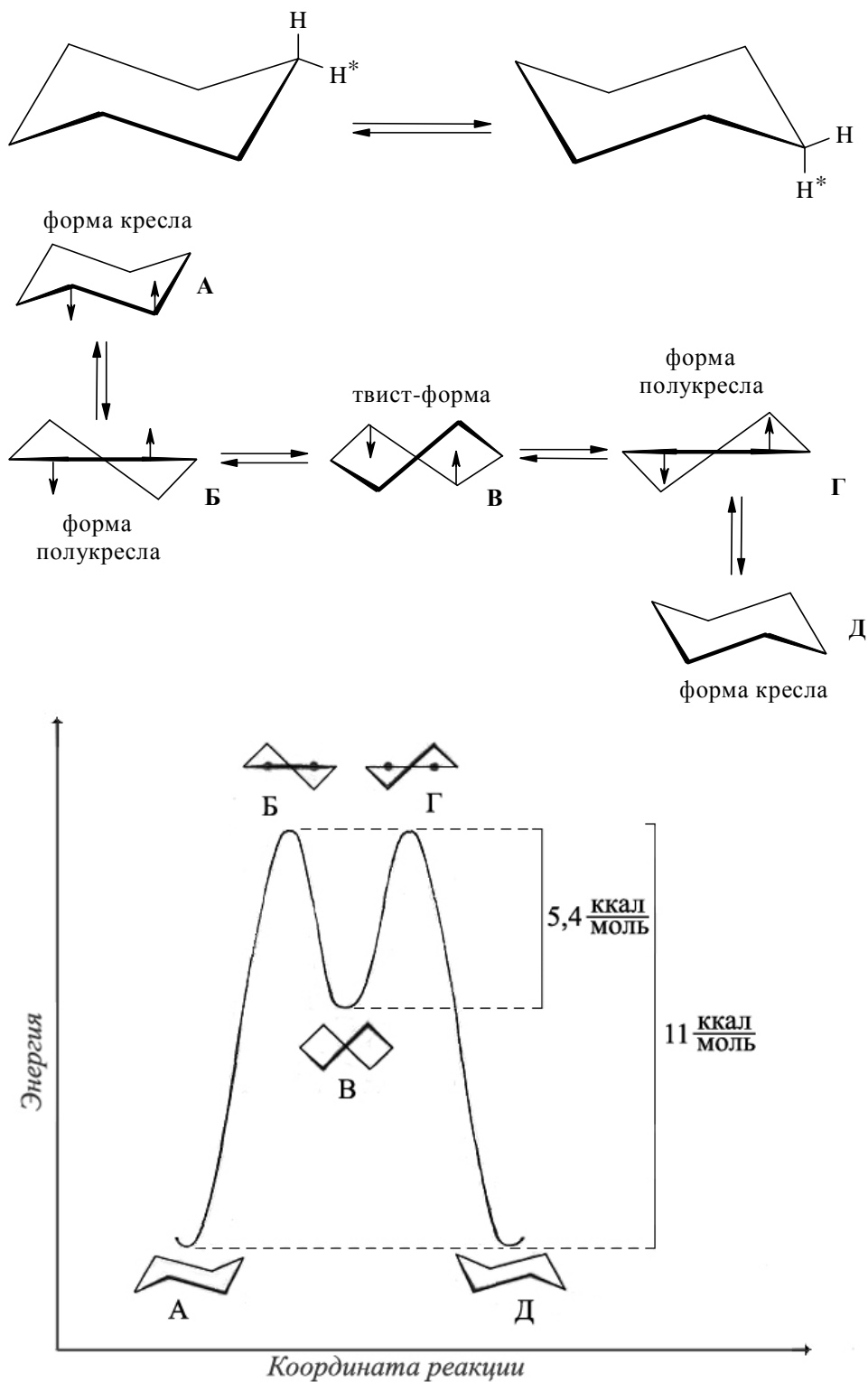
Кроме формы кресла существуют также формы *ванны*, *полукресла* (или *полутвист*) и *твист-форма* циклогексана. Эти формы известны под названием *подвижных форм*, хотя термин больше соответствует твист-форме.



Из трех подвижных форм наиболее важную роль, по-видимому, играет твист-форма, поскольку она обладает более низкой энергией по сравнению с формой ванны и полутвист-формой. Однако в течение многих лет второй по важности формой (вслед за формой кресла) считалась форма ванны (лодки). Если Вы представите себе форму ванны в виде силуэта парусника, то Вам станет ясно, почему два атома водорода называются *бушпритными* и два – *флажтоковыми*. (Представляемый вами парусник должен иметь два носа!) Форма ванны является переходной между различными твист-формами, а полутвист-форма – переходной между формой кресла и твист-формой:



Кроме того, через полутвист-конформацию идет важный процесс *взаимопревращения кресло – кресло* (инверсия), в результате которого все аксиальные (*a*) связи становятся экваториальными (*e*) и наоборот (в то же время *цис-транс*-соотношения остаются неизменными). Хотя суммарный процесс довольно прост, действительная последовательность стадий (или «механизм») оказывается довольно сложной:

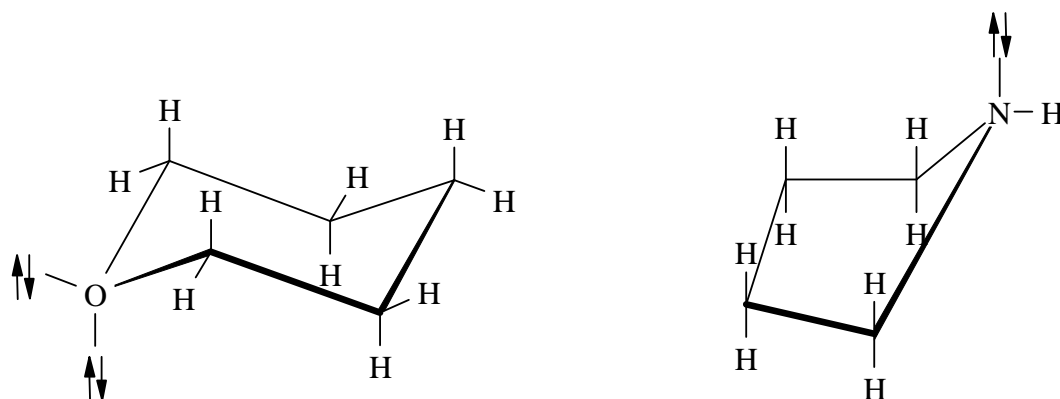


Реакции циклогексана и его производных зависят от ориентации (*a* или *e*) заместителей и конформационной подвижности кольца.

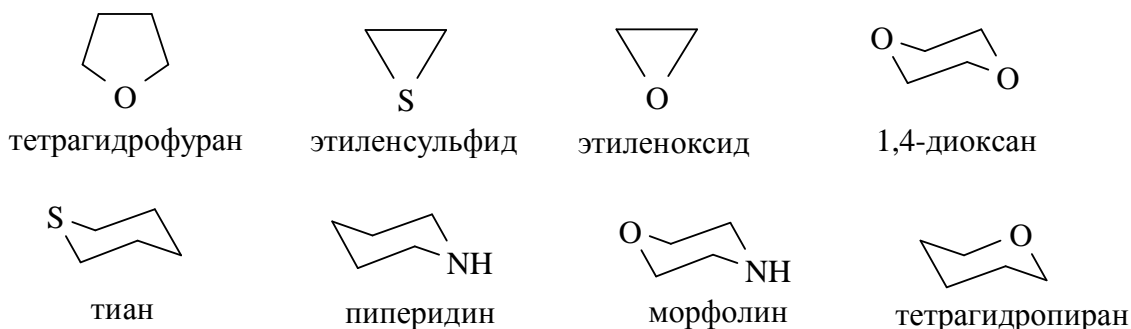
Трудно переоценить значение этой идеи и вообще идеи о том, что конформация молекулы может оказывать большое влияние на ее химические реакции. В 1950 г. Д. Бартон начал работы по выявлению связи между геометрией циклогексанов и их реакционной способностью. В 1969 г. он получил за эти работы Нобелевскую премию по химии. (Эту премию он разделил с О. Хасселем, впервые осуществившим рентгеноструктурный анализ производных циклогексана).

Число конформеров возрастает с увеличением размера кольца. Поскольку стереохимия колец с числом атомов углерода больше 6 очень сложна, она здесь обсуждаться не будет.

**ЦИКЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОАТОМ.** Замена одного из атомов карбоциклического скелета на гетероатом (наиболее часто O, N или S) существенно не изменяет рассмотренную выше картину, хотя детали структуры (например, длины связей и углы между связями) будут, конечно, различаться. Вы сможете убедиться в этом, рассмотрев структуры, приведенные ниже.



Многие гетероциклические соединения имеют различные названия, широко используемые химиками-органиками. Ниже приведены наиболее простые гетероциклы и их обычно используемые названия:



## НАПРЯЖЕНИЕ АЛИЦИКЛОВ

Можно ожидать, что количество тепла, выделяемого при сгорании 1 моля циклоалкана, будет возрастать с увеличением молекулярной массы соединения, а количество тепла, приходящееся на одну метиленовую группу, будет оставаться постоянным. Однако данные, приведенные в табл. 2, показывают, что количество энергии, приходящееся на *одну метиленовую группу*, в циклопропане больше, чем в любом другом циклоалкане. Теплота сгорания в расчете на *метиленовую группу* достигает минимального значения в циклогексане, а затем начинает возрастать, достигая максимального значения в циклононане. Такое поведение в сочетании с изменением химической реакционной способности привело к классификации, представленной в табл. 1.

Таблица 2

Теплоты сгорания циклоалканов (СН<sub>2</sub>)<sub>n</sub>

n	Теплота сгорания в расчете на метиленовую группу, ккал/моль	n	Теплота сгорания в расчете на метиленовую группу, ккал/моль
3	166,6	8	158,6
4	164,0	9	158,8
5	158,7	10	158,6
6	157,4	11	158,4
7	158,3	12	157,6

В системе СИ 1 ккал = 4,184 кДж.

Факторы, влияющие на теплоту сгорания в расчете на СН<sub>2</sub>-группу в этом ряду циклоалканов, объединяются термином **«напряжение»**, а дополнительная энергия, возникающая при этом в молекуле, называется **энергией напряжения**. Стандартами для сравнения служат циклогексановое кольцо или алкан с длинной цепью: и тот, и другой считаются практически свободными от напряжения.

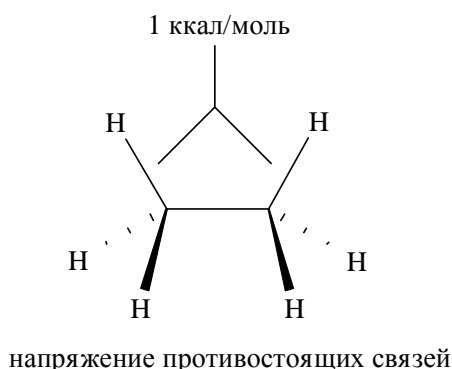
### КАКИЕ ТИПЫ НАПРЯЖЕНИЙ СУЩЕСТВУЮТ В ЦИКЛОАЛКАНАХ?

Классическое объяснение необычной реакционной способности циклопропана вытекает из *теории напряжения Байера*. Адольф фон Байер считал, что в отличие от нормального тетраэдрического угла (109,5°), внутренний межатомный угол (С-С-С) в циклопропане как бы сжат до 60°, в плоском циклобутане – до 90°, в плоском циклопентане – до 108°. Напряжения, вы-

званные отклонением от  $109,5^\circ$ , называют **угловым напряжением** (иногда **напряжением малых углов**) или **напряжением Байера** в кольце.

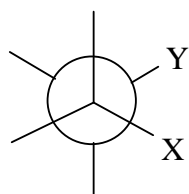
Применение такого подхода к циклогексану требует, чтобы внутренний угол между связями в этом соединении составлял  $120^\circ$  (внутренний угол шестиугольника), и предполагает, что циклогексан будет обладать большим напряжением, чем циклопентан. Однако экспериментальные данные, приведенные в табл. 2, не согласуются с этим выводом. Возникшее противоречие является следствием того, что теория Байера базируется на допущении о *плоском* строении всех циклических систем. На самом деле только циклопентан и циклы с меньшим числом атомов можно рассматривать в первом приближении как плоские; поэтому трудно ожидать, чтобы циклогексан и большие циклы следовали предсказаниям, сделанным на основе теории Байера. Однако эти циклические соединения, так же как и нециклические, подвержены другим формам напряжений.

Существование барьера вращения в этане свидетельствует о том, что всякий раз, когда соседние атомы не находятся в идеальной заторможенной конформации, энергия возрастает. Поскольку это взаимодействие определяется взаимным расположением связей, а не характером атомов, можно ожидать, что заместители будут взаимодействовать между собой, находясь на расстоянии большем, чем сумма их вандерваальсовых радиусов. Этот эффект называют «**напряжением противостоящих связей**», «**напряжением заслоненных конформаций**», **торсионным напряжением** или **напряжением Питцера**. Его максимальная величина для двух соседних заслоненных связей равна приблизительно 1 ккал/моль и составляет третью часть от величины барьера вращения в этане.

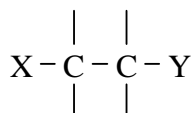


Представим себе фрагмент  $\text{X}-\text{C}-\text{C}-\text{Y}$ , в котором X и Y – группы большого размера. Пусть этот фрагмент находится в заторможенной конформации, поскольку при этом напряжение противостоящих связей минимально.



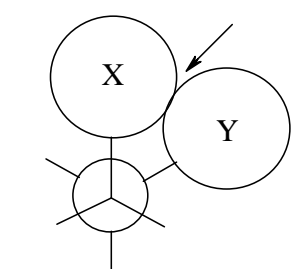


фрагмент

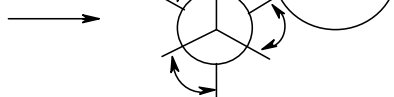


в заторможенной  
конформации

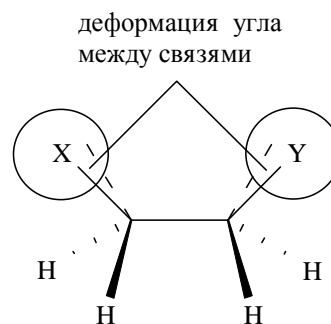
Если группы X и Y достаточно велики, то возникает взаимное отталкивание, которое увеличивает энергию системы. Мы называем его **напряжением Ван-дер-Ваальса**. Оно возникает, когда две группы подходят слишком близко друг к другу (на расстояние, сравнимое с суммой их вандерваальсовых радиусов). Взаимное отталкивание этих групп может быть уменьшено отклонением величины двугранного угла от  $60^\circ$  для идеального заторможенного расположения. Конечным результатом является замена вандерваальсова напряжения энергетически более выгодным торсионным напряжением. Уменьшение вандерваальсова напряжения может быть также достигнуто искажением формы молекулы путем изменения ее валентных углов. Сопутствующее повышение энергии напряжения является результатом углового напряжения связей (углового напряжения).



напряжение Ван-дер-Ваальса  
велико, поэтому...



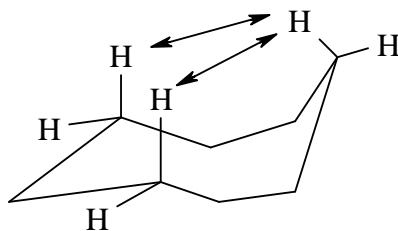
торсионное напряжение  
возрастает



и

угловое напряжение  
возрастает

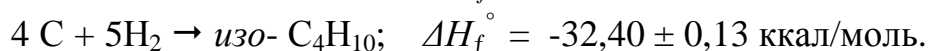
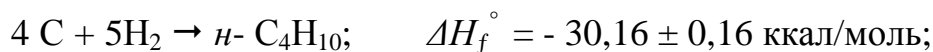
Наконец, атомы, находящиеся на противоположных сторонах кольца среднего размера ( $\text{C}_8\text{-C}_{11}$ ), могут быть настолько сближены, что становится возможным вандерваальсово отталкивание. Напряжение, вызываемое таким необычным расположением заместителей, называется **трансаннулярным напряжением**, «напряжением через кольцо» или **напряжением Прелога**. Ниже показано трансаннулярное взаимодействие в циклооктане.



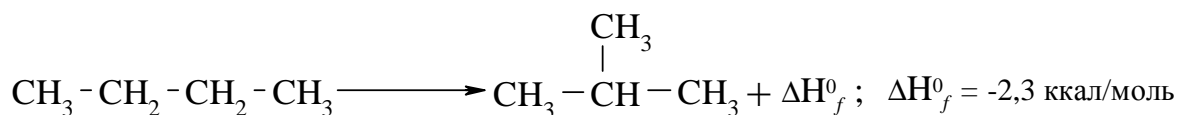
Геометрия реальной молекулы, циклической или ациклической, соответствует той, в которой энергия внутримолекулярных взаимодействий имеет минимальное значение. Это объясняет, например, почему циклопентановое кольцо изогнуто, а циклогексановое существует преимущественно в форме кресла. Если бы эти соединения не имели такой геометрии, то их энергия напряжения была бы выше.

## КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ЭНЕРГИИ НАПРЯЖЕНИЯ В ЦИКЛОАЛКАНАХ

Рассмотрим сначала данные по теплотам образования *n*-алканов, где по существу нет напряжения, так как они легко могут принимать заторможенную конформацию, полностью свободную от напряжения. Теплота образования  $\Delta H_f^\circ$  представляет собой энтальпию образования данного соединения из элементов в стандартном состоянии при 25°C и давлении в 1 атм. Для углерода стандартным состоянием выбран графит, для водорода, кислорода и других газов – газообразные молекулы H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и др. Для бутана и изобутана теплоты образования равны соответственно  $-30,16 \pm 0,16$  и  $-32,40 \pm 0,13$  ккал/моль.



Отрицательная энтальпия образования *n*-бутана и изобутана означает, что алканы более стабильны, чем исходные соединения – графит и водород. Из этих данных следует также, что изобутан стабильнее *n*-бутана на 2,3 ккал/моль и, следовательно, *n*-бутан может быть превращен в изобутан, но не наоборот:



Этот вывод остается в силе и для изомеризации других *n*-алканов в их более разветвленные изомеры. Чем более отрицательно значение  $\Delta H_f^\circ$  для данного соединения, тем выше его термодинамическая устойчивость. В табл. 3 приведены значения стандартных теплот образования некоторых алканов, алкенов, алкинов и диенов.

**Стандартные теплоты образования  $\Delta H_f^\circ$  некоторых алканов, алкенов,  
алкинов и диенов**

Соединение	$\Delta H_f^\circ$ , ккал/моль	Соединение	$\Delta H_f^\circ$ , ккал/моль	Соединение	$\Delta H_f^\circ$ , ккал/моль
CH <sub>4</sub>	-17,9	3-метилпентан	-41,1	циклогексен	-1,1
CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	-20,2	2,2-диметилбутан	-44,5	циклогептен	-2,2
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-24,9	этилен	+12,6	циклооктен	-6,5
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-30,1	пропилен	+4,9	ацетилен	+54,3
<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-35,0	бутен-1	-0,2	пропин	+44,4
<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	-39,9	<i>цис</i> -бутен-2	-1,9	бутин-1	+39,5
<i>n</i> -C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	-44,8	<i>транс</i> -бутен-2	-3,0	бутин-2	+34,7
<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	-49,7	<i>цис</i> -пентен-2	-7,0	аллен	+45,6
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-32,4	<i>транс</i> -пентен-2	-7,9	дивинил	+26,1
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-36,9	циклобутен	+37,5	циклопента- диен-1,3	+31,9
(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> C	-40,1	циклопентен	+8,2		

Как следует из данных, представленных в таблице, энергия образования *n*-алканов при переходе к следующему гомологу в ряду от бутана до октана возрастает на одну и ту же величину: 4,9 ккал/моль, т.е.  $\Delta H_f^\circ$  в пересчете на одну CH<sub>2</sub>-группу соответствует 4,9 ккал/моль.

Эмпирическая формула циклоалканов C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> может быть выражена и как (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, а величину  $\Delta H_f^\circ$  для CH<sub>2</sub>-группы любого циклоалкана можно рассчитать, разделив  $\Delta H_f^\circ$  для каждого конкретного циклоалкана на величину *n*, соответствующую размеру цикла. Отклонение величины  $\Delta H_f^\circ/n$  от -4,9 ккал/моль служит количественной характеристикой напряжения цикла. В табл. 4 приведены значения  $\Delta H_f^\circ$ ,  $\Delta H_f^\circ/n$  и общая энергия напряжения цикла. Легко заметить, что для всех циклоалканов, кроме циклогексана, величина  $\Delta H_f^\circ/n$  значительно отличается от -4,9 ккал/моль и, следовательно, эти циклы имеют энергию напряжения.

## Энергия образования и энергия напряжения циклоалканов

Циклоалканы	$\Delta H_f^\circ$ , ккал/моль	$\Delta H_f^\circ/n$ , ккал/моль	Общая энергия напряжения цикла, ккал/моль
Циклопропан	+12,7	+4,2	27
Циклобутан	+6,8	+1,7	26
Циклопентан	-18,4	-3,7	6
Циклогексан	-29,5	-4,92	0
Циклогептан	-28,2	-4,0	6
Циклооктан	-29,4	-3,7	10
Циклононан	-31,7	-3,5	12,5
Циклодекан	-36,9	-3,7	13
Циклоундекан	-42,9	-3,9	11
Циклододекан	-55,0	-4,6	4
Циклопентадекан	-72	-4,8	2
Циклогексадекан	-76,9	-4,8	–

Ненапряженным циклом является только циклогексан, а не циклопентан, как это предсказывала теория Байера. Другое резкое расхождение экспериментальных данных с этой теорией наблюдается для циклов, содержащих более пятнадцати атомов углерода, где энергия напряжения очень мала. Такие макроциклы похожи на алканы с длинной углерод-углеродной цепью. Общая энергия напряжения цикла, приведенная в последней графе таблицы, рассчитывается следующим образом. Для лишнего напряжения циклогексана величина  $\Delta H_f^\circ/n$  равна -4,92 ккал/моль. Тогда, например, для гипотетического «ненапряженного» циклооктана энергия образования должна быть  $-4,92 \times 8 = -39,4$  ккал/моль. Для реального циклооктана  $\Delta H_f^\circ = -29,4$  ккал/моль. Энергия напряжения для циклооктана равна разности:  $-29,4 - (-39,4) = +10$  ккал/моль. Таким же образом рассчитываются энергии напряжения и для всех остальных циклоалканов. К аналогичным выводам можно прийти и при анализе более точных данных по теплотам сгорания циклоалканов (см. табл. 5). Оба подхода как бы дополняют друг друга.

## Теплоты сгорания циклоалканов

Циклоалкан	Размер кольца	Теплота сгорания, ккал/моль	Теплота сгорания на одну $\text{CH}_2$ -группу, ккал/моль	Общая энергия напряжения, ккал/моль
Циклопропан	3	499,8	166,6	27,6
Циклобутан	4	655,9	164,0	26,4
Циклопентан	5	793,5	158,7	6,5
Циклогексан	6	944,5	157,4	0
Циклогептан	7	1108	158,3	6,3
Циклооктан	8	1269	158,6	9,6
Циклононан	9	1429	158,8	12,6
Циклодекан	10	1586	158,6	12,0
Циклоундекан	11	1742	158,4	11,0
Циклододекан	12	1891	157,6	2,4
Циклотетрадекан	14	2204	157,4	0
<i>n</i> -Алкан	–	–	157,4	0

На рис. 1 приведена зависимость энергии напряжения от размера цикла для циклоалканов  $\text{C}_3\text{H}_6$  –  $\text{C}_{16}\text{H}_{32}$ . На основании величин общей энергии напряжения все циклоалканы можно разделить на четыре группы: *малые циклы*  $\text{C}_3\text{H}_6$  –  $\text{C}_4\text{H}_8$ , *нормальные циклы*  $\text{C}_5\text{H}_{10}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  и  $\text{C}_7\text{H}_{14}$ , «*средние циклы*»  $\text{C}_8\text{H}_{16}$  –  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}$  и *макроциклы* с большим числом атомов углерода.

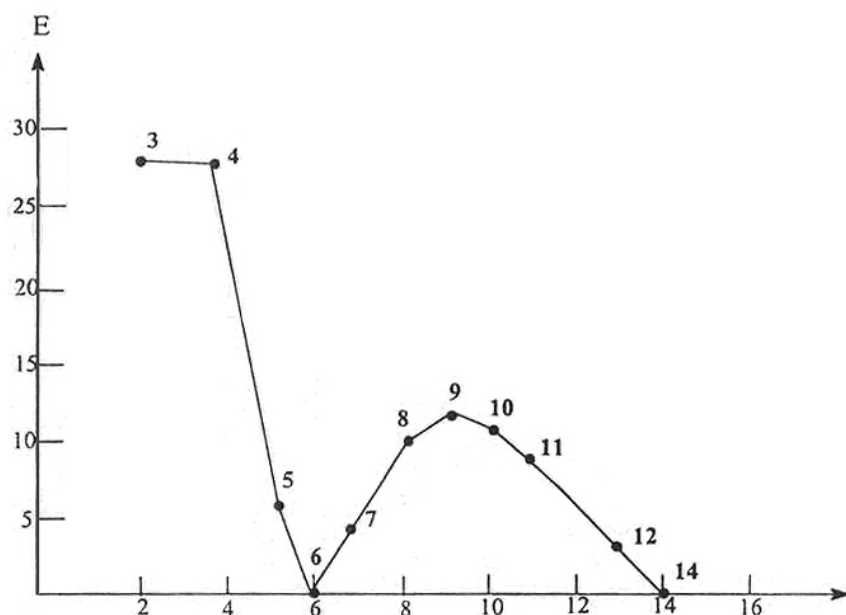
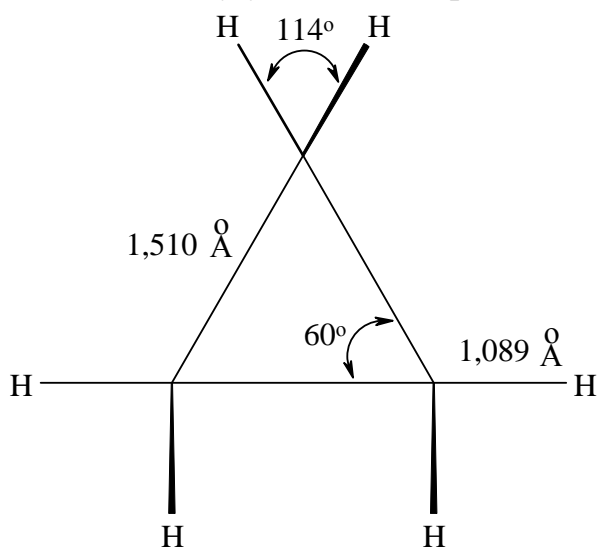


Рис. 1. Изменение энергии напряжения циклоалканов в зависимости от размеров цикла

Общая энергия напряжения цикла является суммой трех основных составляющих: углового напряжения, напряжения заслоненных, противостоящих связей и так называемого трансаннулярного напряжения.

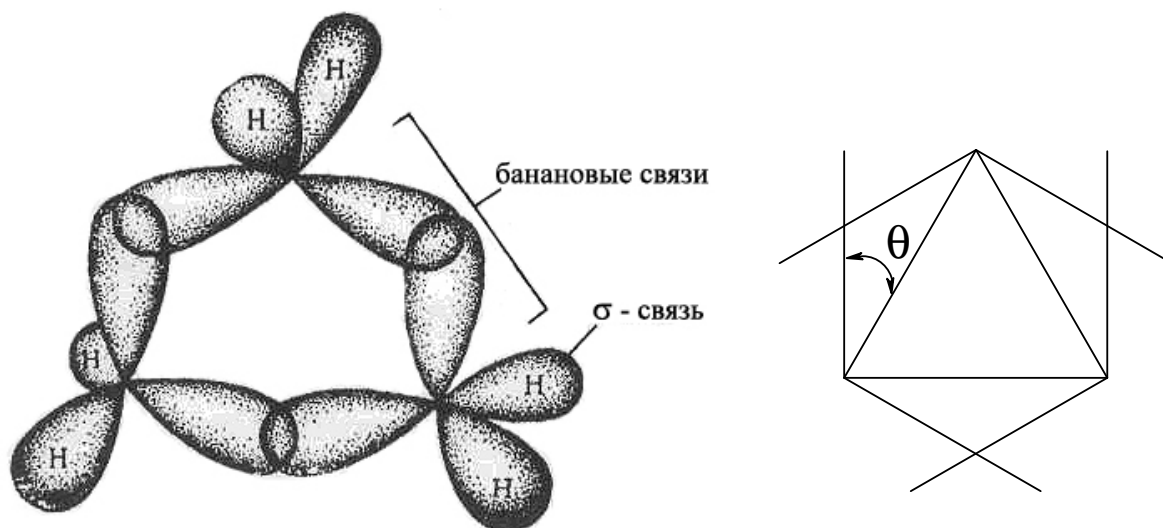
## ЦИКЛОПРОПАН

Циклопропан представляет собой правильный треугольник с валентными углами С-С-С  $60^\circ$  и Н-С-Н  $114^\circ$ . Формально валентный угол С-С-С в циклопропане на  $49,5^\circ$  меньше тетраэдрического угла С-С-С в алканах, что приводит к напряжению, называемому угловым напряжением Байера.



Углерод-углеродная или любая другая ковалентная связь наиболее прочна в том случае, когда две образующие ее гибридные орбитали перекрываются вдоль оси, связывающей ядра обоих атомов. Энергия, а следовательно, и прочность связи уменьшаются, если перекрывание орбиталей происходит с отклонением от этой оси. В циклопропане при валентном угле  $60^\circ$  невозможно достигнуть максимального перекрывания двух  $sp^x$ -гибридных орбиталей атомов углерода при образовании углерод-углеродной связи. В циклопропане гибридные орбитали углерода не эквивалентны. Две гибридные орбитали, которые образуют эндоциклические углерод-углеродные связи цикла, имеют более высокий  $p$ -характер (83%) и меньший  $s$ -характер (17%), чем гибридные орбитали связей С-Н. При перекрывании таких орбиталей образуются «изогнутые» связи, которые называют также «банановыми», или  $\tau$ -связями. Электронная плотность в таких «изогнутых» связях максимальна не вдоль линии, соединяющей ядра атомов, а в стороне от кольца. О степени «изогнутости» связей можно судить по величине угла  $\theta$  между линией, соединяющей атомы углерода, и условной линией в центре перекрывания орбиталей. Для циклопропана этот угол составляет  $21^\circ$ . Длина связи С-С в цикло-

пропане, образованной при перекрывании гибридных орбиталей, составляет 1,510 Å, т.е. она короче по сравнению с С-С-связью (1,543 Å) в алканах, образованной перекрыванием двух  $sp^3$ -гибридных орбиталей. Приближенно гибридизацию орбиталей С-С-связей в циклопропане можно описать как  $sp^5$ , а банановую связь можно рассматривать как ковалентную связь, сочетающую в себе как  $\sigma$ -, так и  $\pi$ -составляющие.

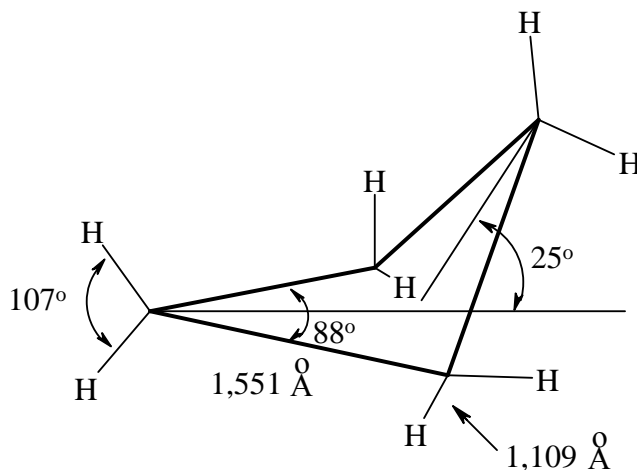


Две другие гибридные орбитали углерода в циклопропане, которые образуют экзоциклические связи С-Н циклопропана, напротив, имеют более высокий  $s$ -характер и меньший  $p$ -характер по сравнению с  $sp^3$ -типом гибридизации углерода в алканах. Эти «внешние» гибридные орбитали углерода в циклопропане по существу очень близки к  $sp^2$ -орбиталиям, и каждая С-Н-связь в циклопропане образована перекрыванием  $sp^2$ -гибридной орбитали углерода и  $s$ -орбитали водорода. Такие связи характеризуются гораздо более высокой С-Н кислотностью, чем связи С-Н в алканах. Действительно,  $pK_a$  циклопропана (36-37) оценивается величиной того же порядка, что и для этилена. Два атома водорода и атом углерода  $CH_2$ -группы расположены в плоскости, которая перпендикулярна плоскости самого циклопропана, и угол Н-С-Н составляет  $114^\circ$ .

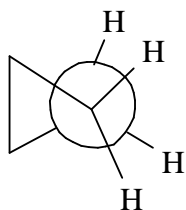
Согласно гипотезе гибридизации, угловое напряжение в циклопропане обусловлено главным образом наличием изогнутых связей, однако общее напряжение в циклопропане определяется не только угловым, но и торсионным напряжением. Все шесть связей С-Н в циклопропане находятся в заслоненном положении. Энергия напряжения двух заслоненных С-Н-связей оценивается примерно в 1 ккал/моль. Общая энергия торсионного напряжения в циклопропане составляет приблизительно 6 ккал/моль из общей энергии напряжения в 27 ккал/моль.

## ЦИКЛОБУТАН

Общая энергия напряжения циклобутана близка к энергии напряжения циклопропана, хотя угловое напряжение дает здесь несколько меньший вклад по сравнению с циклопропаном, поскольку даже в плоском циклобутане формально валентный угол был бы равен  $90^\circ$ . Как и в случае циклопропана, в циклобутане углерод-углеродные связи являются «изогнутыми», однако это явление выражено не так сильно, как в циклопропане, и угол  $\theta$  составляет всего  $7^\circ$ . Это в свою очередь указывает на то, что доля  $\pi$ -составляющей в «банановых» связях циклобутана крайне мала. В гипотетическом плоском циклобутане должно быть 8 пар заслоненных С-Н-связей, что дает 8 ккал/моль энергии торсионного напряжения. Поэтому циклобутан и многие его производные существуют в неплоской складчатой конформации, где одна метиленовая группа отклонена на  $25^\circ$  от плоскости с тремя другими атомами углерода:

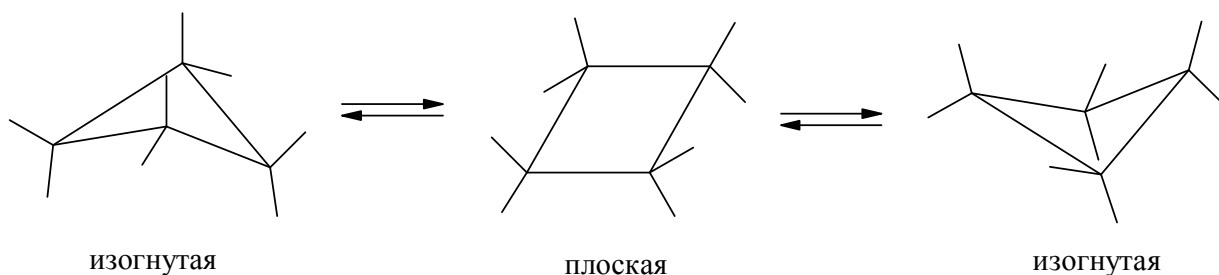


При этом атомы водорода оказываются уже не в заслоненном, а в несколько скошенном положении, что отчетливо видно на проекции Ньюмена:

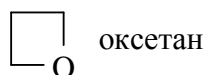


Складчатая форма циклобутана является гибкой и легко превращается в другую складчатую форму через плоскую квадратную форму:





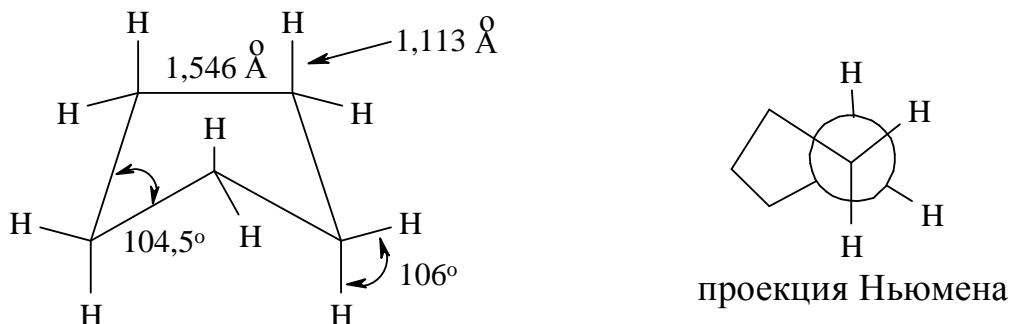
Замена одной метиленовой группы циклобутана на атом кислорода приводит к оксетану:



В оксетане исчезают четыре заслоненных С-Н-взаимодействия, и молекула становится плоской.

### ЦИКЛОПЕНТАН

В гипотетическом плоском циклопентане валентные углы должны быть  $108^\circ$ , что очень близко к значению тетраэдрического угла  $109,5^\circ$ . Однако в плоском  $C_5H_{10}$  есть десять пар заслоненных связей С-Н, что соответствует 10 ккал/моль торсионного напряжения. Поэтому реальный циклопентан неплоский и по форме напоминает «открытый конверт»:

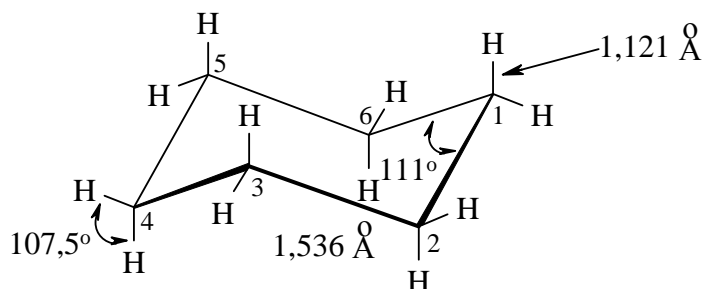


В этой конформации несколько С-Н-взаимодействий становятся скошенными, но одновременно происходит небольшое искажение валентных углов. В результате напряженность молекулы  $C_5H_{10}$  частично сохраняется и составляет величину порядка 6-6,5 ккал/моль. Энергетический выигрыш перехода плоского циклопентана в конформацию конверта составляет 5,2 ккал/моль.

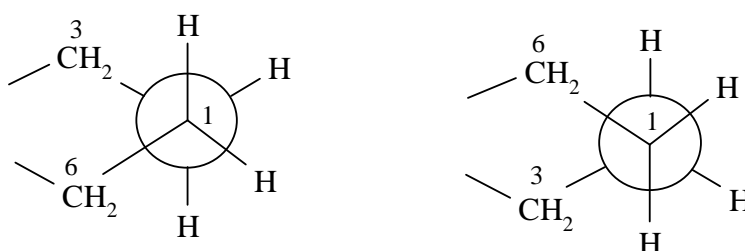
### ЦИКЛОГЕКСАН

Это самый важный из всех циклоалканов. Структурный фрагмент циклогексана входит в состав огромного количества природных соединений – стероидов, лекарственных и душистых веществ, антибиотиков и др. Рентге-

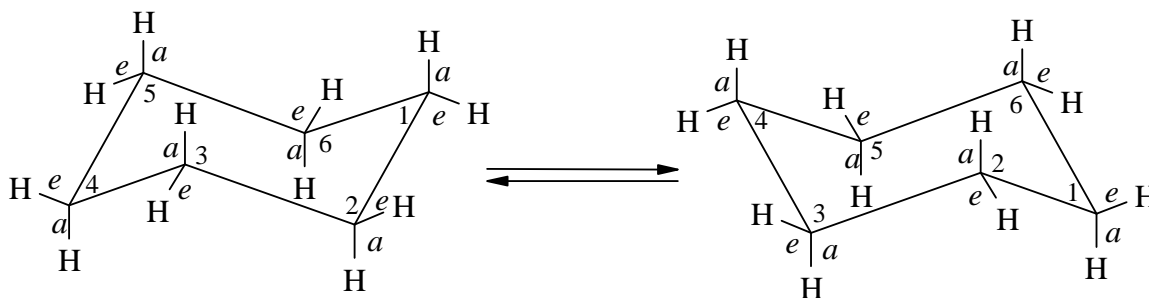
нографически и другими физическими методами доказано, что циклогексан находится в форме кресла, полностью свободного от напряжения (Д.Бартон, О.Хассель, 1950 г.). В этой конформации все валентные углы соответствуют тетраэдрическому, а все связи С-Н находятся в заторможенном положении:



Это лучше всего видно на проекции Ньюмена вдоль связи  $C_1 - C_2$ :

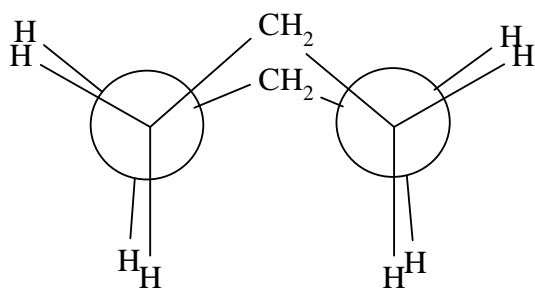


Как уже было сказано выше, циклогексан, как и циклопентан, относится к разряду динамических структур. Согласованное вращение вокруг углерод-углеродных связей превращает одну конформацию кресла в другую, идентичную ей по энергии кресловидную конформацию, в которой все аксиальные атомы водорода становятся экваториальными, и наоборот все экваториальные – аксиальными. Этот процесс носит название *инверсии цикла*:

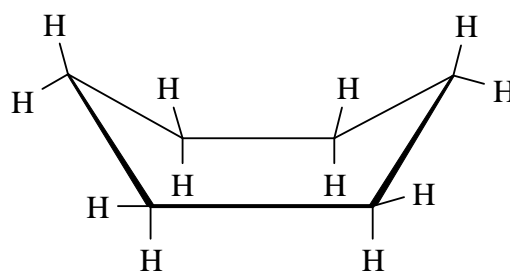


Энергетический барьер для перехода одного кресловидного конформера в другой составляет 10,8 ккал/моль. В процессе этого перехода реализуются другие, менее стабильные экстремальные конформации циклогексана: полукресло (полутвист-форма), твист-форма и ванна. Все они обладают более высокой энергией, чем конформация кресла. Одна из других экстремальных конформаций – конформация ванны – получается, если атом  $C_1$  в конформации кресла вращением вокруг одинарных связей перевести на другую сторону плоскости атомов  $C_2, C_3, C_5, C_6$ , где находится атом  $C_4$ . При этом изменяется

положение атомов водорода при  $C_1$ ,  $C_2$ , и  $C_6$ . Атомы водорода, бывшие в аксиальном положении в конформации кресла, занимают экваториальное положение в конформации ванны и наоборот. Хотя в конформации ванны, также как и в конформации кресла, нет искажения тетраэдрических валентных углов, конформация ванны на 7 ккал/моль выше по энергии по сравнению с кресловидной формой. Напряженность конформации ванны создается за счет заслоненных атомов водорода при  $C_2$  и  $C_3$ , а также  $C_5$  и  $C_6$ . Кроме того, расстояние между «внутренними» атомами водорода при  $C_1$  и  $C_4$  составляет 1,83 Å, тогда как сумма ван-дер-ваальсовых радиусов двух атомов водорода равна 2,4 Å. Возникающая при этом энергия отталкивания этих «флажштоковых» атомов водорода составляет примерно 3 ккал/моль:



проекция Ньюмена для конформации ванны

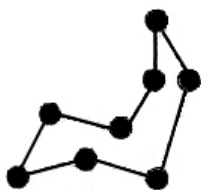


конформация ванны

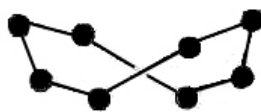
Конформерами в этом превращении являются только конформации кресла и твист-формы (минимумы на энергетической диаграмме). Равновесная смесь конформеров циклогексана содержит при 20°C 99,99% кресловидной конформации, а сам процесс инверсии цикла осуществляется с частотой порядка ста тысяч превращений в секунду при 25°C.

## КОНФОРМАЦИИ СРЕДНИХ ЦИКЛОВ

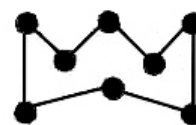
Для циклов с числом атомов углерода более шести число экстремальных конформаций резко возрастает. Так, например, при оценке конформационного состояния циклооктана следует принимать во внимание не менее двенадцати экстремальных конформаций, из которых наиболее стабильной, согласно расчетным данным, а также данным ЯМР-спектроскопии замещенных производных, оказывает форма ванна-кресло; менее стабильны ванна-ванна и корона:



ванна-кресло



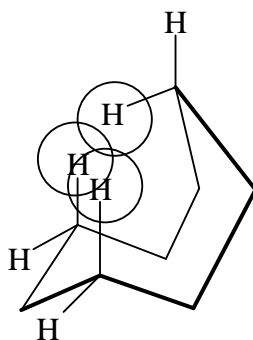
ванна-ванна



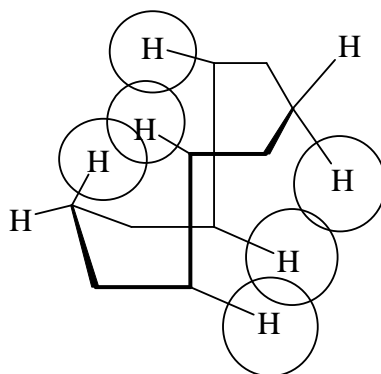
корона

Различие в энергии для этих конформаций значительно меньше, чем для циклогексана, и колеблется в диапазоне 5-7 ккал/моль.

Для всех конформаций циклооктана характерно наличие заслоненных атомов водорода, которое приводит к появлению торсионного напряжения Питцера. Кроме того, для циклооктана и других средних циклов характерно наличие напряжения, вызываемого атомами водорода, находящимися на противоположных сторонах кольца – трансаннулярного напряжения Прелога:



Таким образом, *энергия напряжения для средних циклов складывается из торсионного и трансаннулярного напряжений*. Конформационные проблемы для циклодекана и высших циклоалканов настолько сложны, что решаются только с помощью компьютерной математической обработки с минимизацией термодинамических параметров для экстремальных конформаций. Для самого циклодекана рентгеноструктурным анализом доказано, что в твердом состоянии он находится в конформации ванна-кресло-ванна. Эта же конформация оказывается доминирующей и в газовой фазе. Циклодекан более напряжен, чем циклооктан. Рассмотрение модели ванна-кресло-ванна показывает, что причиной этого различия являются ван-дер-ваальсовы взаимодействия двух групп по три атома водорода с каждой стороны молекулы. Любое изменение геометрии приводит к росту торсионного напряжения:



циклодекан (ванна-кресло-ванна)

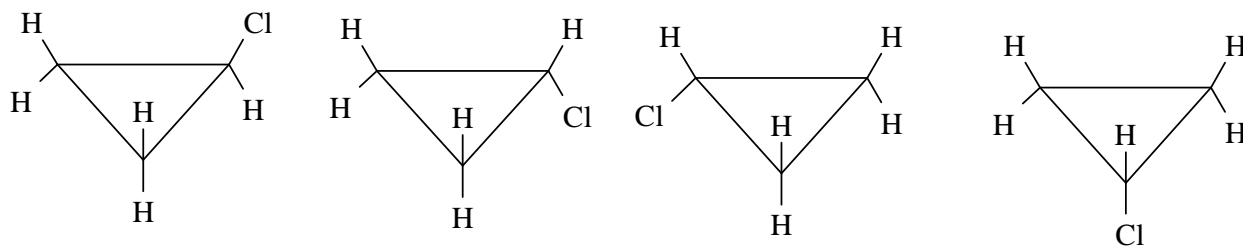
Циклы с 15 и более атомами углерода по своей геометрии похожи на алканы с длинной углерод-углеродной связью. Наибольшей стабильностью будут обладать конформации, напоминающие по своей геометрии решетку алмаза.

## ИЗОМЕРИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОАЛКАНОВ

Для алициклических углеводородов характерны следующие виды изомерии:

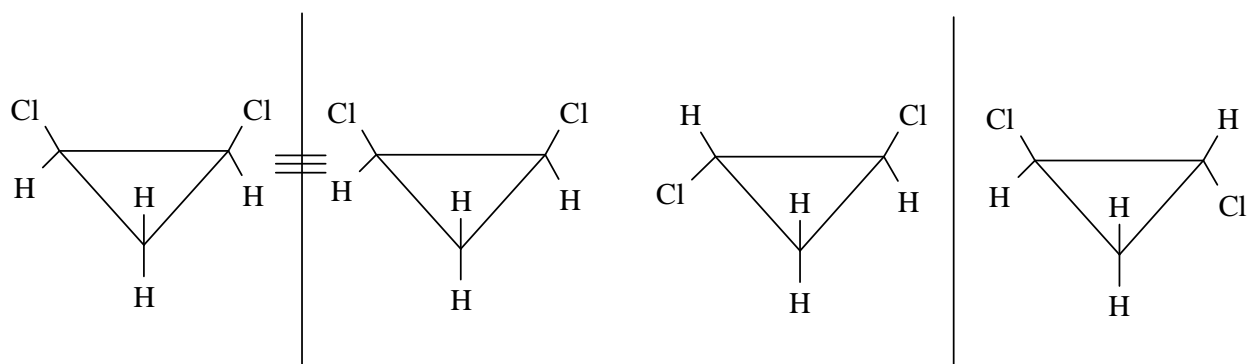
- *структурная изомерия*, связанная как с размером самого цикла, так и изомерией заместителей, а также возможностью их различного расположения в цикле;
- *пространственная (стерео-) изомерия*, включающая в себя конформационную и конфигурационную составляющие. Последняя, в свою очередь, может быть представлена в виде геометрических (*цис-*, *транс-*) и оптических изомеров.

**Циклопропан.** Существует только один монозамещенный циклопропан. Несколько различных способов написания монохлорциклопропана приведены ниже. Учтите, что все формулы представляют одно и то же соединение.



В противоположность этому дизамещенный циклопропан, имеющий одинаковые заместители, может существовать в виде двух диастереомеров. Традиционно их описывают как *цис-* и *транс-* изомеры. *цис-* форма имеет плоскость симметрии и поэтому не может существовать в виде пары энантиомеров. С другой стороны, *транс-* форма существует в виде пары энантио-

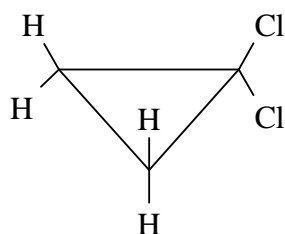
меров. Если же заместители неодинаковы, оба диастереомера существуют в виде пар энантиомеров.



*цис*-1,2-дихлорциклопропан  
(*мезо*-форма)

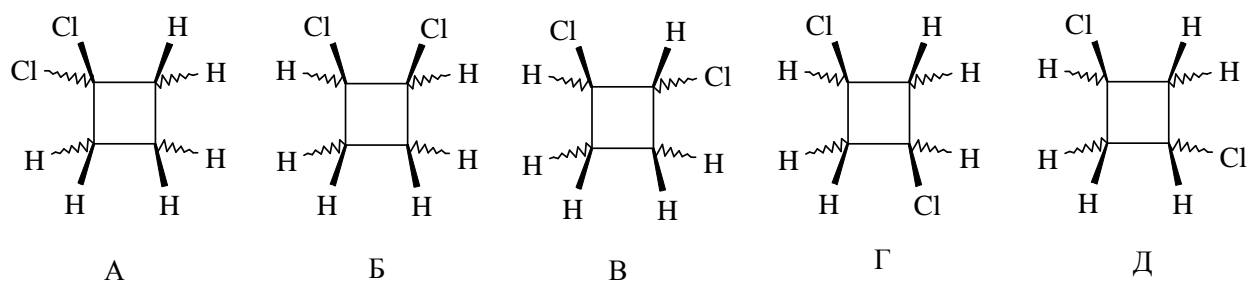
*транс*-1,2-дихлорциклопропан  
(*D,L*-форма)

Кроме того, возможен 1,1-дизамещенный циклопропан (структурный изомер):



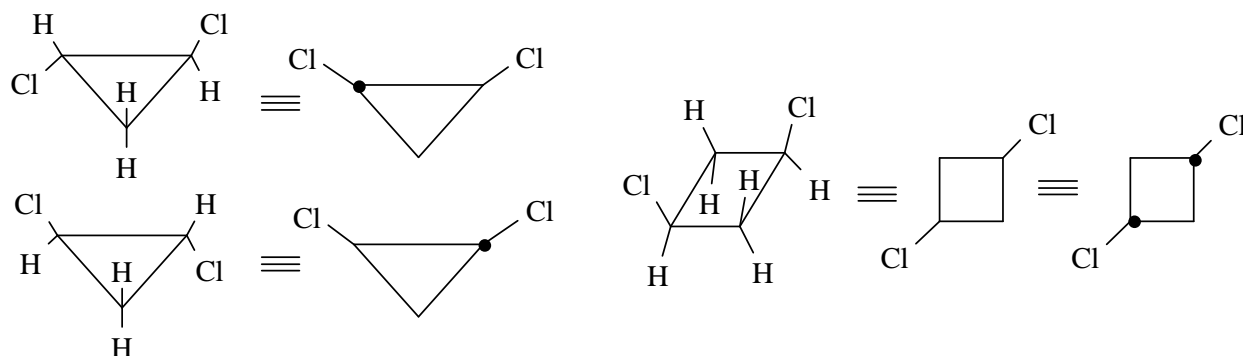
1,1-дихлорциклопропан

**Циклобутан.** Существует только один монозамещенный циклобутан. Все возможные дихлорциклобутаны представлены ниже. Из пяти форм только форма **В** может дать энантиомеры. Остальные изомеры (**А**, **Б**, **Г** и **Д**) имеют плоскость симметрии и поэтому не могут давать энантиомеры.

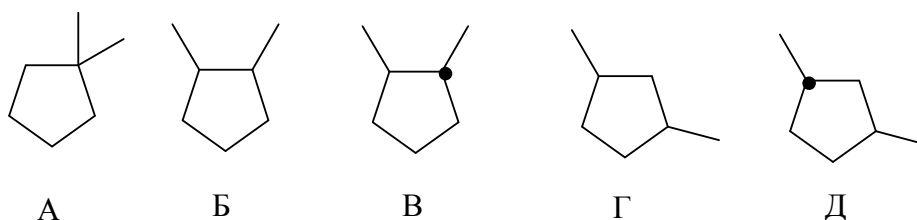


Полезный способ **сокращенного написания** структур циклических соединений состоит в том, что кольцо обозначается правильной геометрической фигурой, а водород у атома углерода, связанного с заместителем, отмечается точкой, если он направлен в сторону наблюдателя (точечный способ). Заместитель в этом случае находится за воображаемой плоскостью молекулы, и его связь с кольцом обозначается сплошной линией. Если атом водорода находится за воображаемой поверхностью, то он не обозначается; связь заместителя с кольцом также изображается сплошной линией. Как и в большинстве

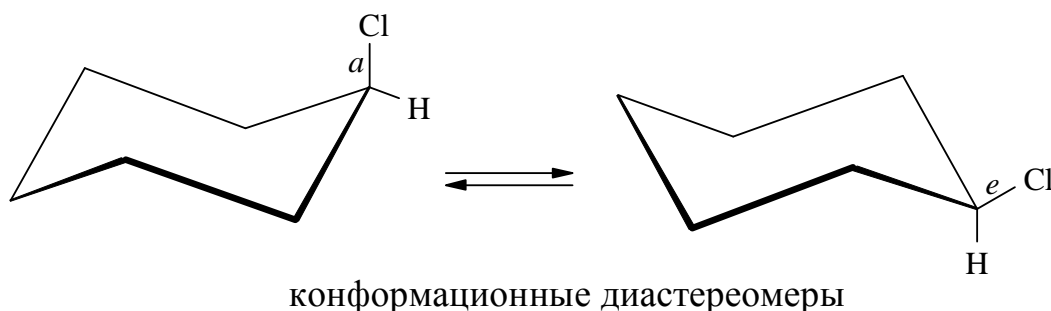
других сокращенных написаний, остальные атомы водорода (особенно в метиленовых группах) опускаются:



**Циклопентан.** Возможны 5 дизамещенных циклопентанов. Если заместители одинаковы, то структуры **В** и **Д** дают энантимеры. В случае неидентичности заместителей формы **Б**, **В**, **Г** и **Д** существуют в виде энантимеров.



**Циклогексан.** Монозамещенные циклогексаны ахиральны, если заместители в кольце ахиральны. Однако их *a*- и *e*-конформеры являются диастереомерами, и, следовательно, монозамещенный циклогексан проявляет **конформационную диастереомерию**. Барьер взаимопревращения этих диастереомеров настолько низок, что не позволяет при комнатной температуре разделить эти диастереомерные конформации. Конформационные диастереомеры хлорциклогексана показаны ниже:



Разность свободных энергий экваториальных и аксиальных изомеров обычно определяет, какое положение займет данная группа: *аксиальное* или *экваториальное*. Данные, приведенные в табл. 6, указывают, что *большинство заместителей предпочитает экваториальное положение*.  $-\Delta G$  – это разность между величинами свободной энергии экваториальных и аксиальных заместителей в ккал/моль при 25 °С. Чем более отрицательна величина  $-\Delta G$ , тем более устойчив экваториальный конформер. Величина 0 соответствует

равному распределению экваториальных и аксиальных конформеров. Приведенные величины являются средними и могут зависеть от природы растворителя, особенно в тех случаях, где возможно образование водородных связей.

Таблица 6

**Конформационное распределение монозамещенных циклогексанов**

Заместитель	-ΔG, ккал/моль	Заместитель	-ΔG, ккал/моль
-CH <sub>3</sub>	1,7	-I	0,4
-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1,8	-OH	0,8
-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,1	-OCH <sub>3</sub>	0,7
-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	>4,4	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3,1
-F	0,2	-CN	0,2
-Cl	0,4	-COOH	1,2
-Br	0,4	-NH <sub>2</sub>	~1,5

Величина, указанная для *трет*-бутильной группы, свидетельствует о том, что *трет*-бутильная группа в циклогексане фактически всегда экваториальна.

*Почему обычно заместители занимают экваториальное, а не аксиальное положение?* Вопрос, поставленный более конкретно, звучит так: «Почему экваториально замещенный циклогексан обладает меньшей энергией, чем аксиально замещенный?» В циклогексане, экваториальном и аксиальном метилциклогексанах имеются взаимодействия, аналогичные тем, которые наблюдаются в скошенной конформации бутана. Сравнительный анализ этих взаимодействий позволяет выяснить причины энергетической неэквивалентности замещенных циклогексанов. Из структур, приведенных на рис. 2, можно видеть, что для циклогексана и обоих его монозамещенных производных существует шесть видов взаимодействий внутри кольца, аналогичных взаимодействиям, имеющим место в скошенной конформации бутана. В то время как введение метильной группы в экваториальное положение не приводит к появлению новых взаимодействий этого типа, при введении аксиальной метильной группы появляются еще два:



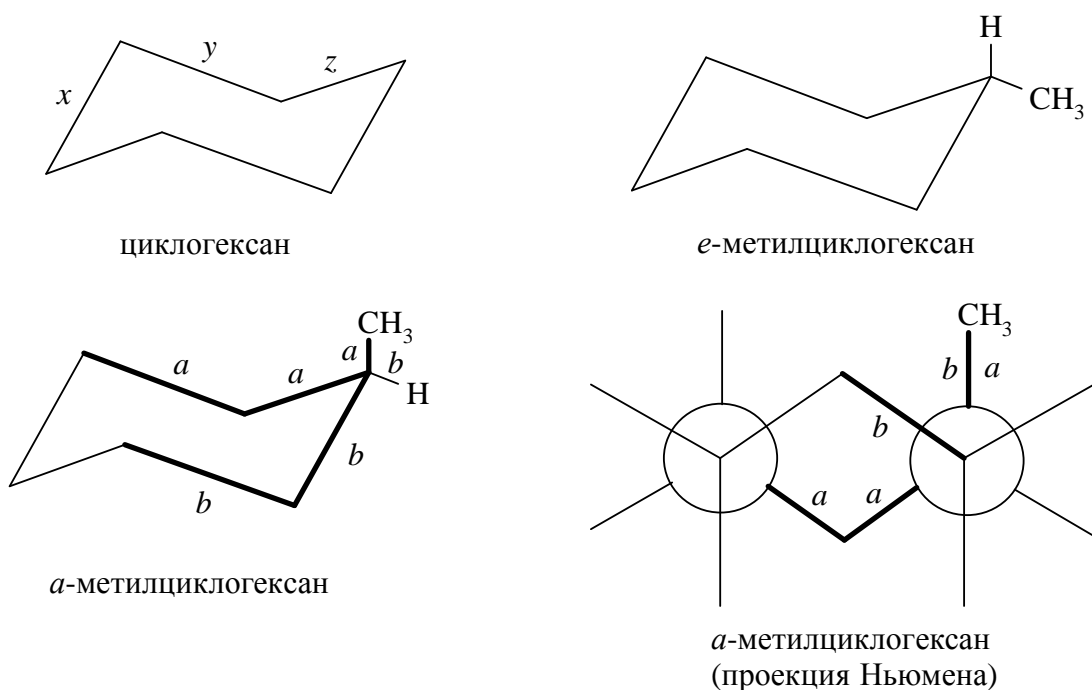
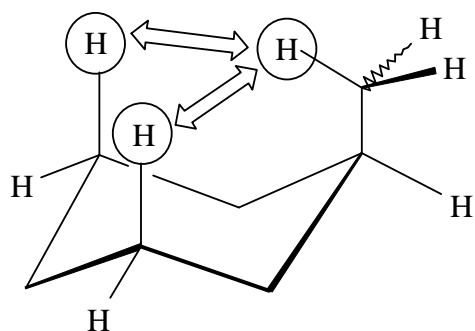


Рис. 2. Взаимодействия в замещенных циклогексанах, аналогичные тем, которые наблюдаются в скошенной (*gosh*-) конформации бутана

Имеется шесть таких взаимодействий в циклогексанах и *e*-метилциклогексанах. Они ограничены кольцом и определяются фрагментом *x*–*y*–*z*. Ведение аксиальной метильной группы приводит к двум дополнительным взаимодействиям, отмеченным буквами *a*–*a*–*a* и *b*–*b*–*b* в формуле, изображенной внизу слева. В правой нижней формуле эти взаимодействия изображены в ньюменовской проекции.

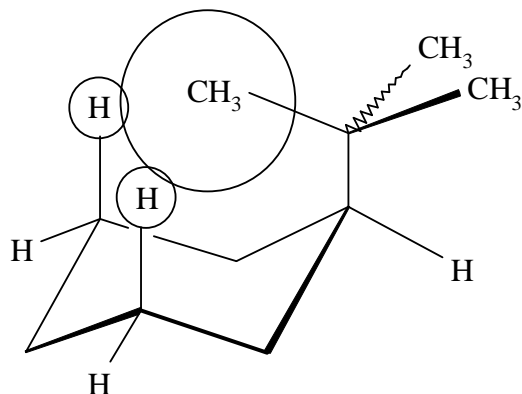
Поэтому можно ожидать, что аксиальный метилциклогексан будет менее стабилен, чем экваториальный, на величину  $2 \cdot 0,9 = 1,8$  ккал/моль. Фактически эта величина достаточно близка к определенной экспериментально и равной 1,7 ккал/моль. Аналогичные доводы могут быть приведены не только для метильной группы, но и для других заместителей.

Структура, изображенная ниже, объясняет дестабилизацию аксиального конформера с несколько иной точки зрения. В этом случае мы подчеркиваем взаимодействие между двумя аксиальными водородами и одним из водородов аксиальной метильной группы.



Следует ожидать, что по мере возрастания размера заместителя отталкивание этого типа будет увеличиваться.

Действительно, отталкивание между *tert*-бутильной группой и аксиальными атомами водорода настолько велико, что *tert*-бутильная группа всегда занимает экваториальное положение:



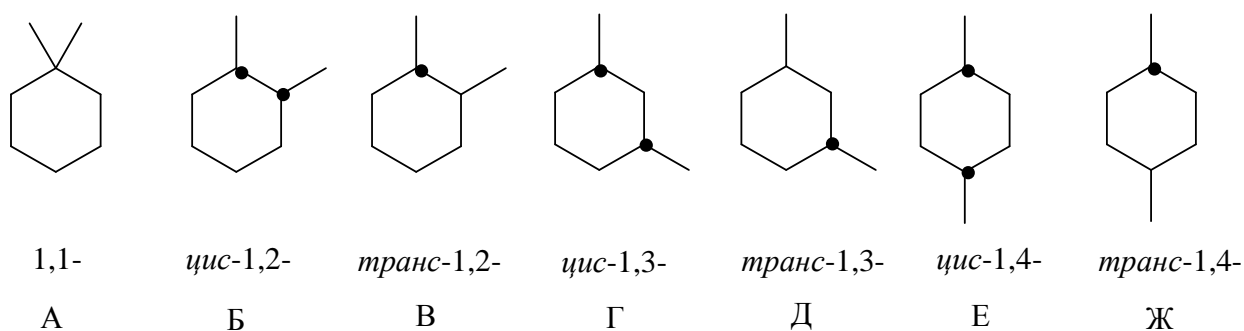
Ниже представлены возможные дизамещенные циклогексаны. Конформационное распределение в случае одинаковых заместителей приведено в табл. 7.

Таблица 7

### Конформационный анализ дизамещенных циклогексанов

Изомер	Обозначение в тексте	Конформационное распределение		К <sub>равн.</sub> $\left(\frac{[Y]}{[X]}\right)$
		X	Y	
1,1-	А			1
<i>цис</i> -1,2-	Б			1

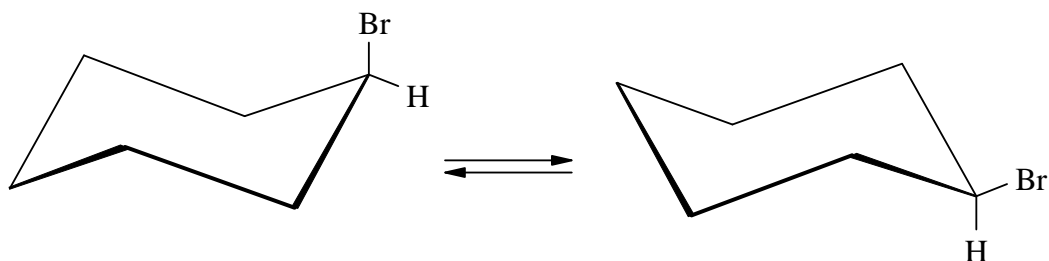
<i>транс</i> -1,2-	В		<1
<i>цис</i> -1,3-	Г		<1
<i>транс</i> -1,3-	Д		1
<i>цис</i> -1,4-	Е		1
<i>транс</i> -1,4-	Ж		<1



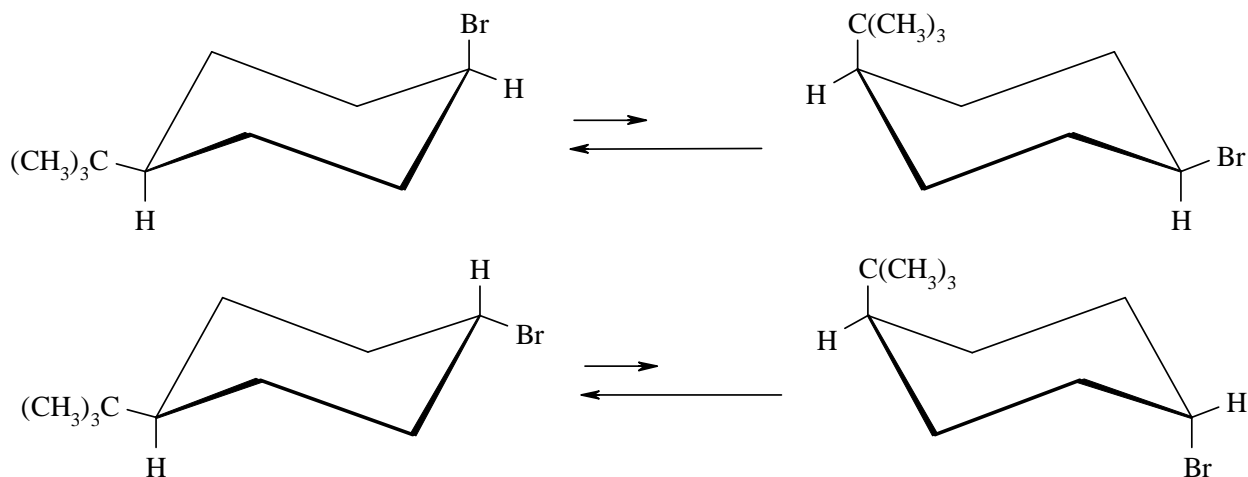
Рассмотрим теперь табл. 7. В то время как два конформера *цис*-1,2 (**Б**) являются энантиомерами, конформеры *транс*-1,2 (**В**) представляют собой диастереомеры. Диэкваториальный конформер **В** обладает большей стабильностью, чем диаксиальный, вследствие того, что в последнем реализуется большее число взаимодействий, характерных для скошенной конформации бутана. *цис*-1,3-Изомер (**Г**), так же как и *транс*-1,2-изомер (**В**), существует в виде смеси конформационных диастереомеров. *Диаксиальная форма Г особенно неустойчива*, поскольку существует отталкивание между заместителями (*1,3-диаксиальное взаимодействие*), энергия которого в случае метильных заместителей составляет 3,7 ккал/моль.

*транс*-1,3-Изомер (**Д**), имеющий одинаковые заместители, существует в виде двух полностью идентичных конформеров.

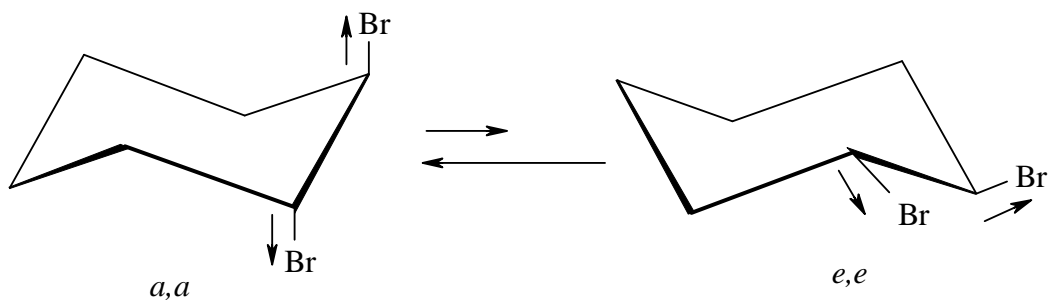
*цис*- и *транс*-1,4-Изомеры (**Е** и **Ж** соответственно) являются парами одинаковых и неодинаковых конформеров соответственно. Соединения этого типа были использованы для изучения поведения данной группы либо в *a*-, либо в *e*-положениях, причем в качестве другого заместителя был выбран *трет*-бутил. Высокая конформационная специфичность *трет*-бутильной группы позволяет использовать ее для фиксации конформации данного стереоизомера, поскольку *трет*-бутильная группа всегда находится в экваториальном положении. Это обстоятельство используется при изучении стереохимических свойств шестичленных колец. Предположим, что Вы хотите сравнить некое свойство аксиальной связи С-Br. Прежде всего Вам нужно получить молекулы только с экваториальными и только с аксиальными связями С-Br. Однако для этой цели нельзя использовать *бромциклогексан*, поскольку он *существует в виде смеси аксиальной и экваториальной форм*:



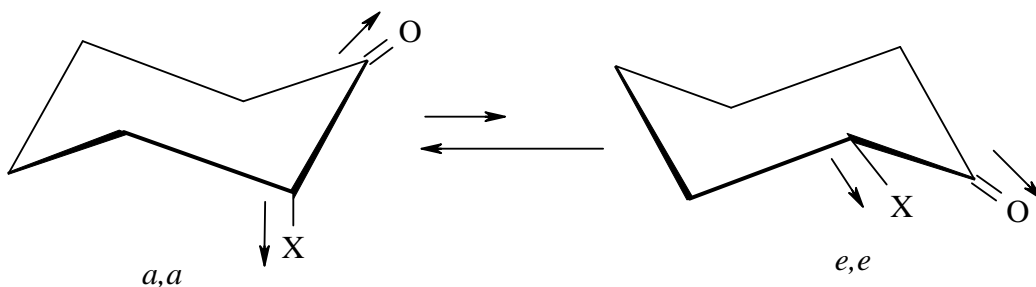
Но можно получить смесь *цис*- и *транс*-4-бром-1-*трет*-бутилциклогексанов и разделить эти диастереомеры. Оба должны иметь экваториальную *трет*-бутильную группу. *цис*-Изомер будет иметь аксиальный бром, в то время как *транс*-изомер – экваториальный:



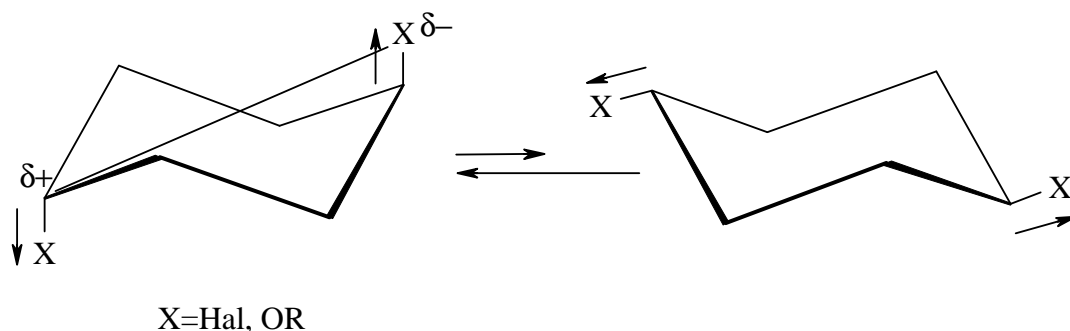
Для полярных групп большое значение имеют диполь-дипольные (электростатические) взаимодействия. Например, в *транс*-1,2-дибромциклогексане *e,e*-конформер дестабилизирован не только стерическим, но и диполь-дипольным отталкиванием, в результате чего существование *a,a*- конформера становится более вероятным (в неполярных растворителях):



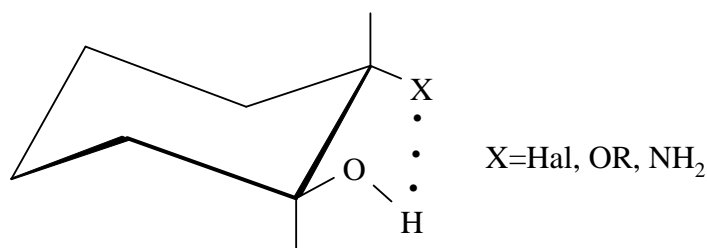
Аналогичные причины определяют преобладание аксиального конформера у 2-хлор(2-бром)-циклогексанонов ( $\alpha$ -галогенкетонный эффект):



Диполь-дипольные взаимодействия существуют даже между удаленными группами. В значительной степени именно этот фактор обуславливает повышенную стабильность диаксиального конформера у некоторых *транс*-1,4-производных:

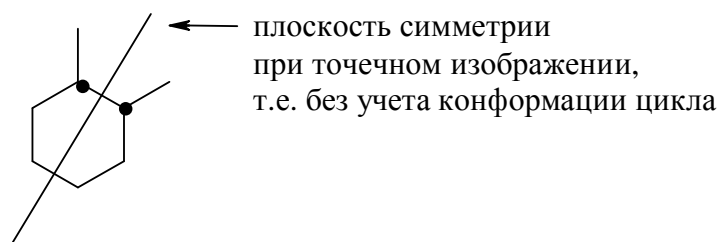


Вообще говоря, между заместителями возможны разнообразные специфические взаимодействия. Примером может служить образование внутримолекулярной водородной связи, стабилизирующее конформацию с подходящим взаимным расположением заместителей:



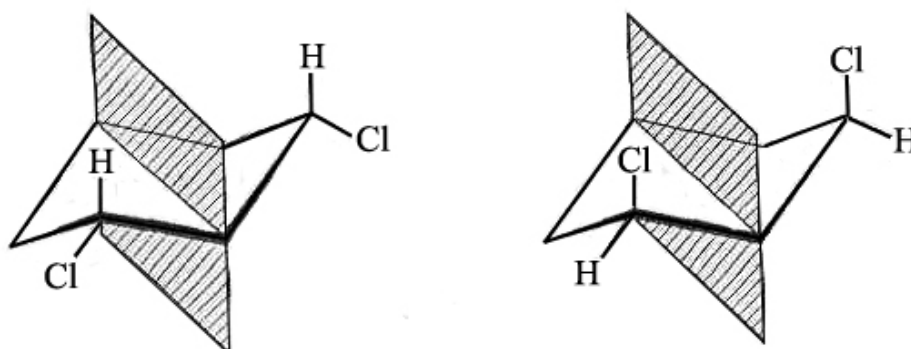
Дальнейшее рассмотрение конформационного анализа дизамещенных циклогексанов с одинаковыми заместителями (табл. 7) обнаруживает следующее:

1. Данный *цис*-1,2-изомер является хиральным, но между энантиомерами быстро устанавливается равновесие, и из-за рацемизации *цис*-1,2-изомер не может быть разделен на энантиомеры. (Заметьте, как использование точечного написания структуры приводит к такому же заключению, хотя и на основе неверной предпосылки: точечная структура предполагает, что *цис*-1,2-дизамещенный циклогексан имеет плоскость симметрии, что делает молекулу ахиральной. В действительности из трехмерного изображения следует, что такой плоскости симметрии не существует.)



2. Данный *транс*-1,2-изомер не переходит в свой энантиомер посредством инверсии кольца и должен подвергаться разделению.

3. Обе конформации *цис*-1,3-системы имеют плоскость симметрии. Поэтому они не могут существовать в виде пары энантиомеров. Эта плоскость показана ниже для *цис*-1,3-дихлорциклогексана:

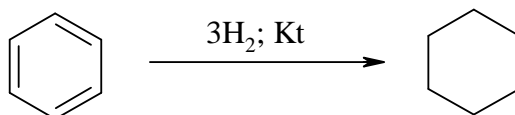


4. Две конформации *транс*-1,3-изомера с одинаковыми заместителями являются полностью идентичными. Благодаря отсутствию плоскости и центра симметрии данный изомер является хиральным, а следовательно, существует в виде пары оптических изомеров.

5. Оба 1,4-изомера имеют плоскость симметрии. Таким образом, являясь ахиральными соединениями, они не имеют оптических изомеров и, соответственно, не могут проявлять оптическую активность (при условии, что в радикалах нет никаких элементов хиральности).

## СПОСОБЫ СИНТЕЗА

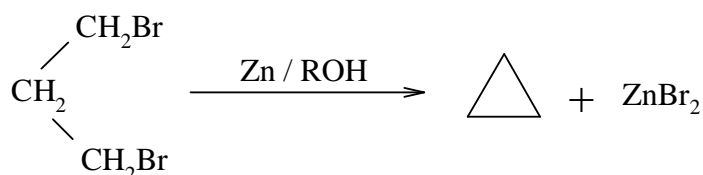
В органической химии существует множество общих методов синтеза циклических соединений. Например, гидрирование ароматических соединений является удобным методом синтеза производных циклогексанов:



Обычно построение цикла осуществляется внутримолекулярной циклизацией бифункциональных субстратов с открытой цепью. При использовании этих методов необходимо, чтобы в реакцию друг с другом вступили две функциональные группы, присутствующие в одной молекуле, т.е. чтобы реакция протекала внутримолекулярно, а не межмолекулярно, поэтому такие методы применяют преимущественно для синтеза малых и средних циклов и (или) используют технику высокого разбавления (метод Циглера).

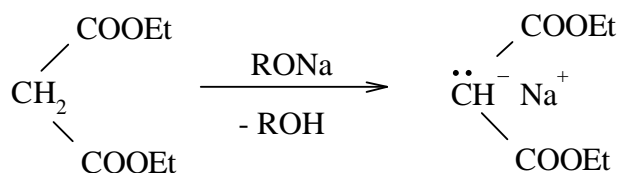
Итак, среди многочисленных реакций циклизации рассмотрим некоторые.

1. *Внутримолекулярная реакция Вюрца* – заключается в действии цинковой пыли в спирте на 1,3-дибромиды:



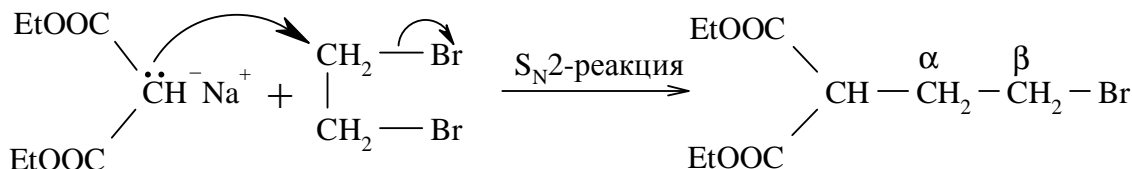
Таким образом можно получать также циклобутан, циклопентан и циклогексан. Помимо цинка в реакции можно использовать натрий или магний.

2. *Синтез Перкина* – взаимодействие малонового эфира с дигалогеналканами. В исходном малоновом эфире атомы водорода в  $\text{CH}_2$ -группе под влиянием  $-I$ -эффекта двух  $-\text{COOEt}$ -групп приобретают подвижность и могут быть замещены на Na (под действием  $\text{RONa}$ ):

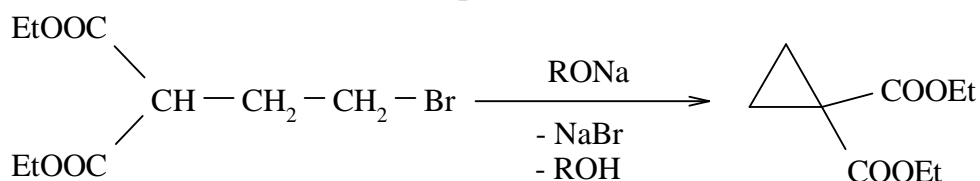


натриймалоновый эфир

Затем под действием дибромэтана образуется β-бромэтилмалоновый эфир (т.е. отщепляется NaBr):

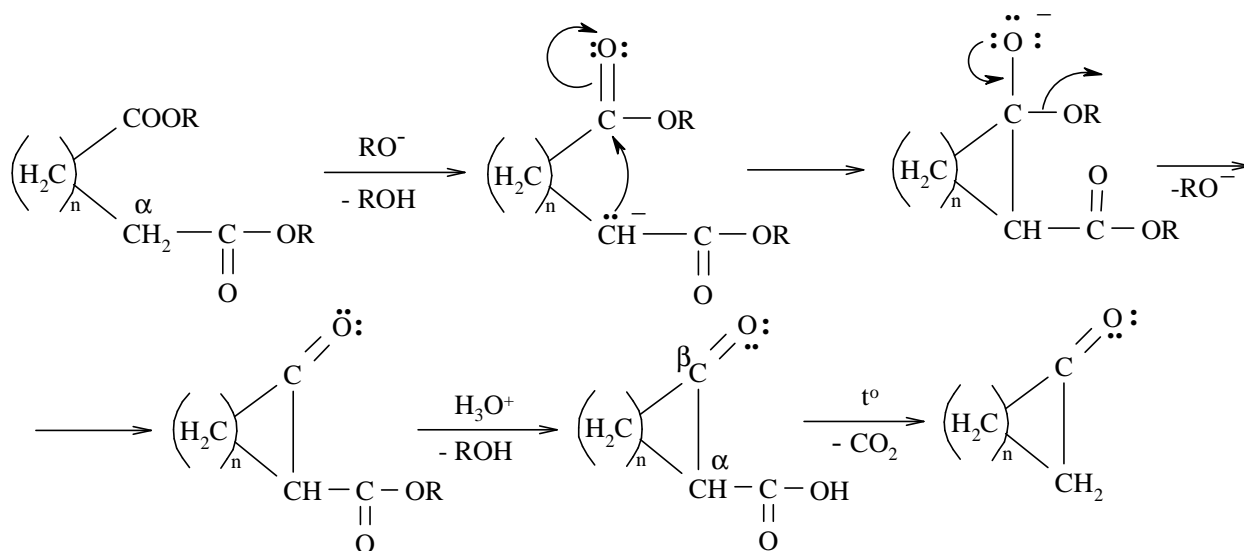


После, под действием RONA, снова происходит отщепление NaBr, т.е.:



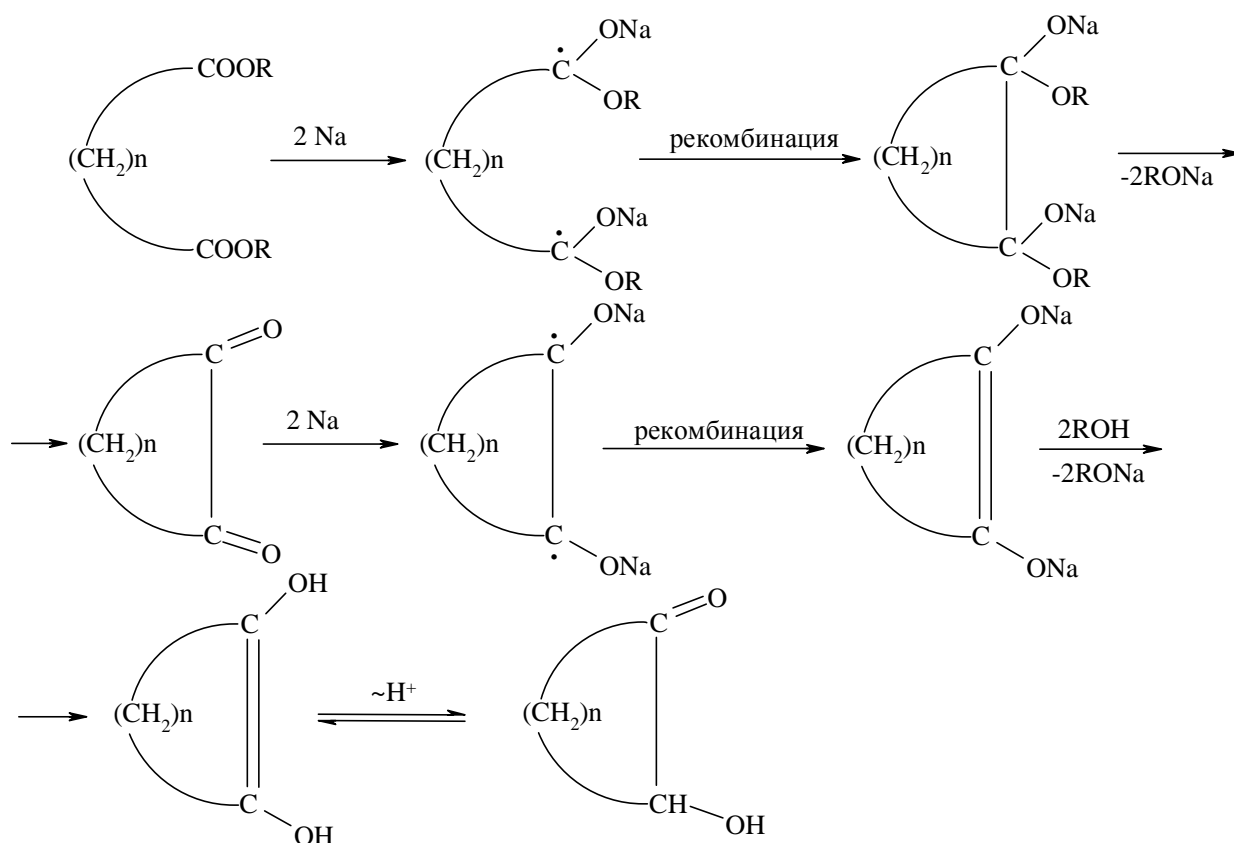
Этим методом кроме 3-х членных циклов можно получать и 4-6-членные циклы (только необходимо брать соответствующие дигалогеналканы, например, для получения 4-х членного цикла - 1,3-дигалогенопропан).

3. *Конденсация сложных эфиров дикарбоновых кислот по Дикману* – позволяет получать циклические кетоны (общее число С-атомов в цикле равно 5,6,7):

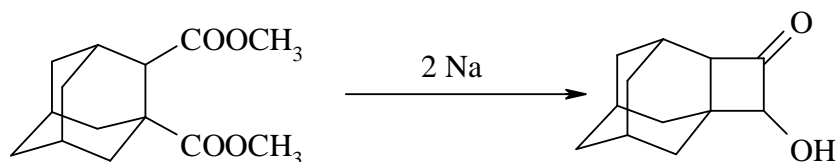


4. *Ацилоиновая конденсация*. Из эфиров дикарбоновых кислот в условиях, при которых происходит конденсация monocarboxylic acids, образуются циклические ацилоины:

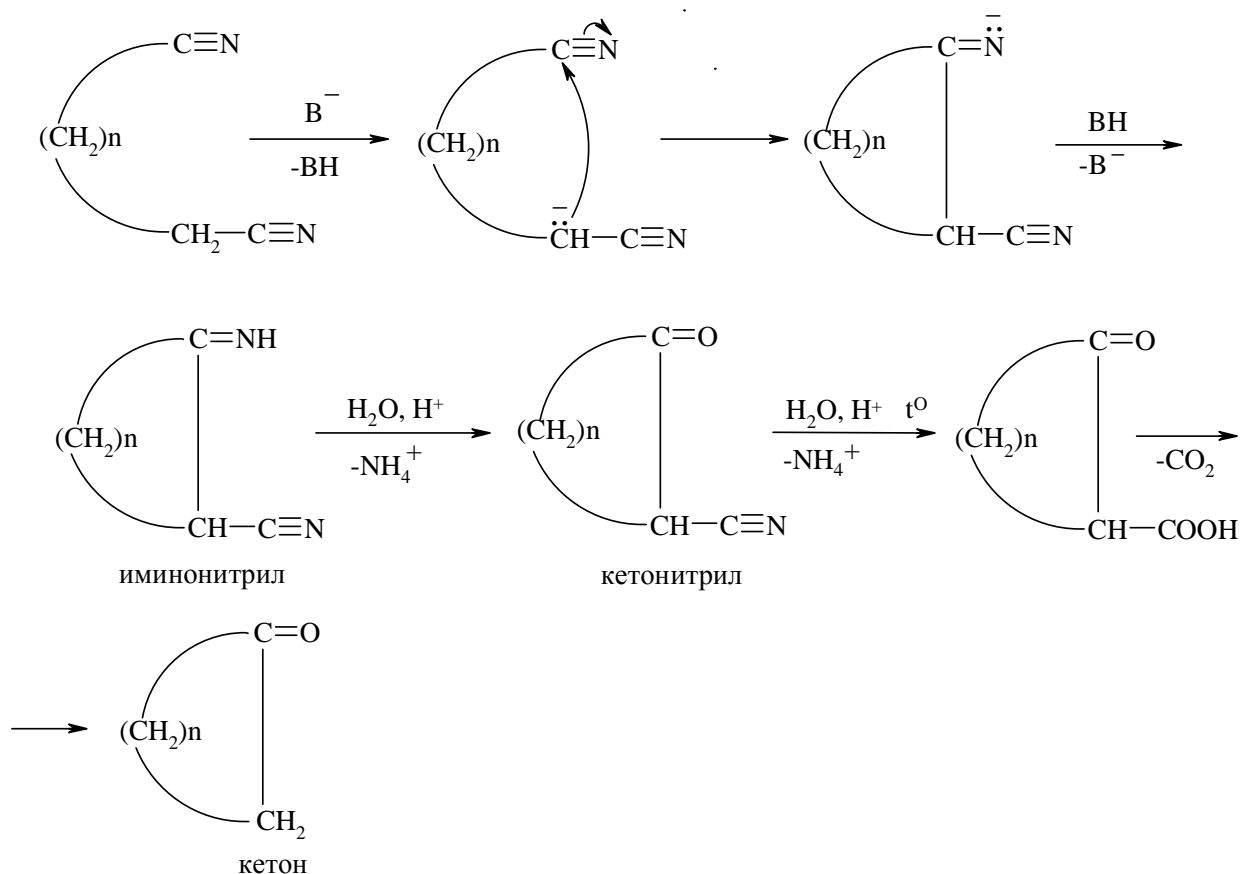




Для повышения выхода ацилоинов в реакции используется триметилхлорсилан  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ; образующиеся при этом бис-триметилсилиловые эфиры эндиола легко выделяются и при взаимодействии со спиртом образуют ацилоины. Таким путем можно получить ацилоины, содержащие в цикле от 4 до 42 атомов углерода. Эту же реакцию используют для синтеза макроциклических гетероциклических ацилоинов и ацилоинов с конденсированными циклами:

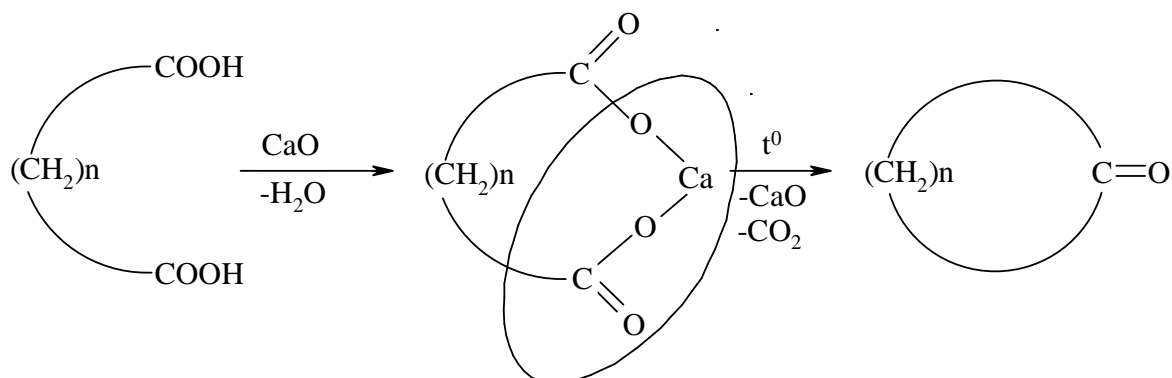


5. *Конденсация динитрилов по Торпу-Циглеру* – подразумевает собой циклизацию соединений, в которых группы CN разделены четырьмя и более атомами углерода. Динитрилы, в молекулах которых между группами CN находится менее 4 атомов углерода, в условиях реакции Торпа-Циглера обычно димеризуются и тримеризуются. В качестве оснований обычно используют NaOH,  $\text{Ph}(\text{Alk})\text{NNa}$  или  $(i\text{-Pr})_2\text{NLi}$ . Применяют также  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Na, K, RONA, NaN и др. Гидролиз иминонитрила гладко приводит к кетонитрилам. При гидролизе в жестких условиях, затрагивающих группы CN, и декарбоксилировании образующихся при этом кислот получают соответствующие кетоны:



В циклизации динитрилов наиболее легко получаются 5-ти и 6-тичленные циклы. С очень низким выходом (1-15%) образуются средние циклы с 9-13 атомами. Однако макроциклы с 14-32 атомами углерода образуются с хорошими выходами (60% и выше).

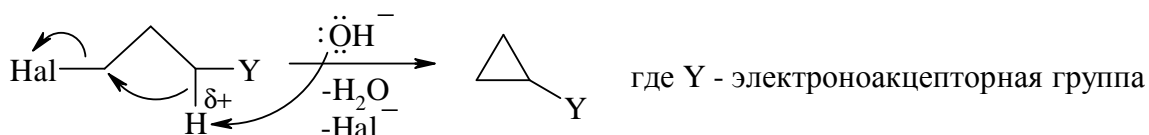
6. *Пиролиз кальциевых, бариевых и ториевых солей двухосновных карбоновых кислот.* При сухой перегонке указанных солей двухосновных карбоновых кислот получают кетоны циклического строения:



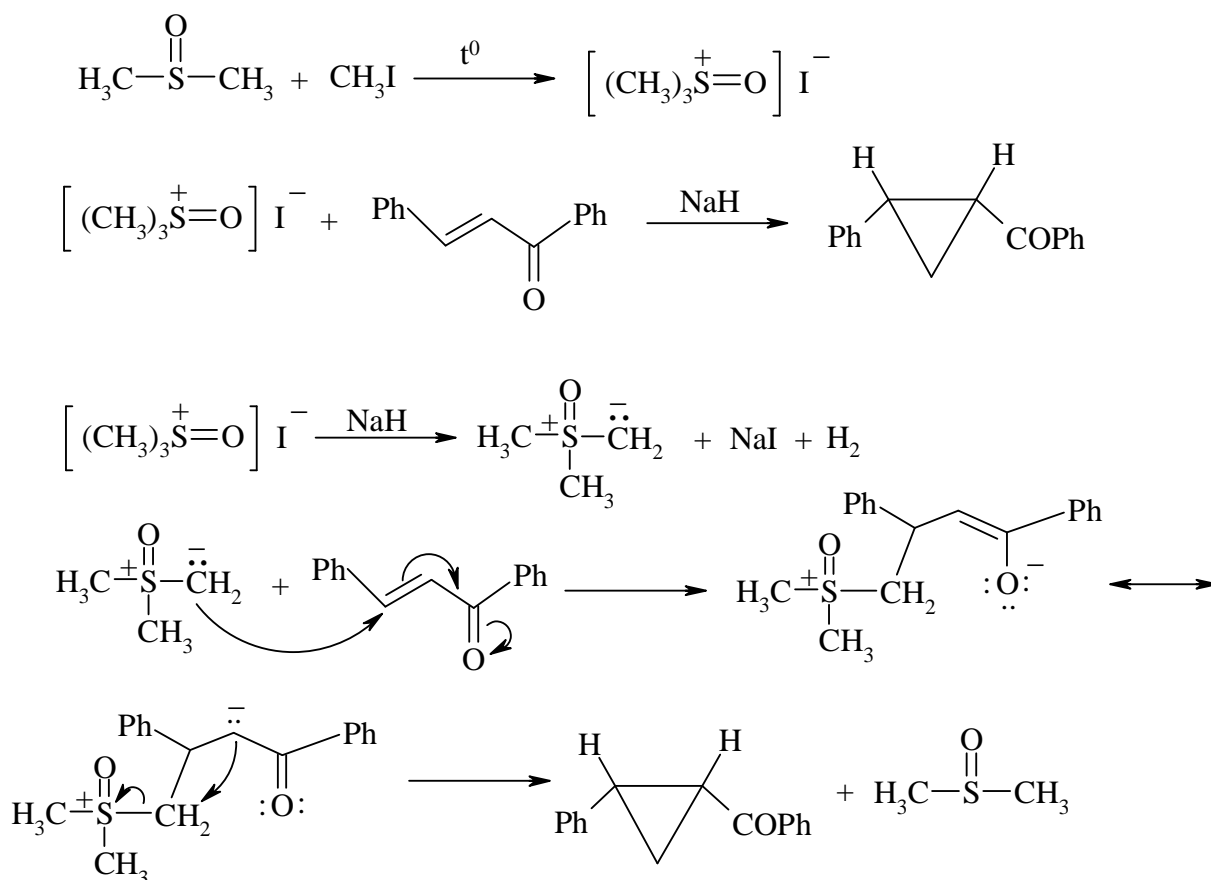
Кетоны могут быть получены не только из солей карбоновых кислот, но также и из свободных кислот путем пропускания паров последних над нагретым катализатором. В качестве катализаторов применяют железо в виде стружек, цинк в виде пыли и другие металлы. Каталитическое действие этих металлов

сводится, по-видимому, к тому, что окись, находящаяся в виде тонкой пленки на поверхности металла, взаимодействует с кислотой, образуя соль, которая при нагревании разлагается с образованием кетона и карбоната металла. Карбонат затем распадается с образованием оксида металла и углекислоты.

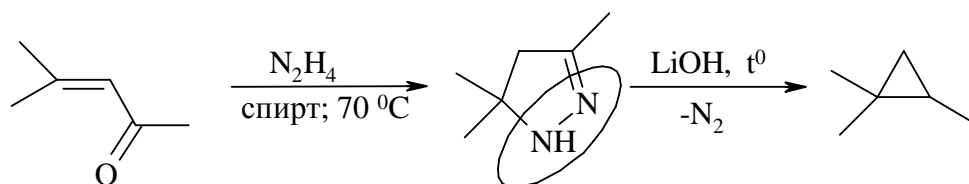
7. Производные циклопропана получают также *дегидрогалогенированием соединений, содержащих электроноакцепторные заместители* (например,  $\text{COCH}_3$ ,  $\text{CN}$  и др.) *в  $\gamma$ -положении по отношению к галогену:*



8. «Циклопропанирование»  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов при помощи илидов сульфоксония.  $\alpha,\beta$ -Ненасыщенные кетоны являются довольно распространенным классом органических соединений, что делает данный метод весьма привлекательным для синтеза циклопропановых структур. Илиды сульфоксония могут быть сравнительно легко получены из доступного и недорогого диметилсульфоксида и метилиодида по схеме:

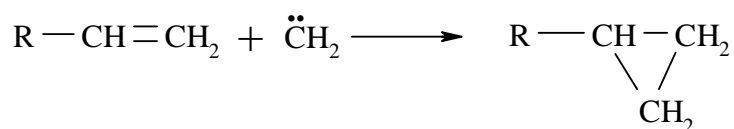


9. До настоящего времени не потерял своего значения синтез циклопропанов разложением циклических гидразонов – пиразолинов (реакция Кижнера), легко получаемых, например, из  $\alpha,\beta$ -непредельных кетонов и альдегидов:

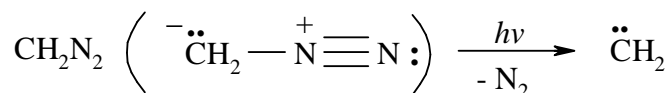


Из других способов получения приведем **реакции циклоприсоединения**.

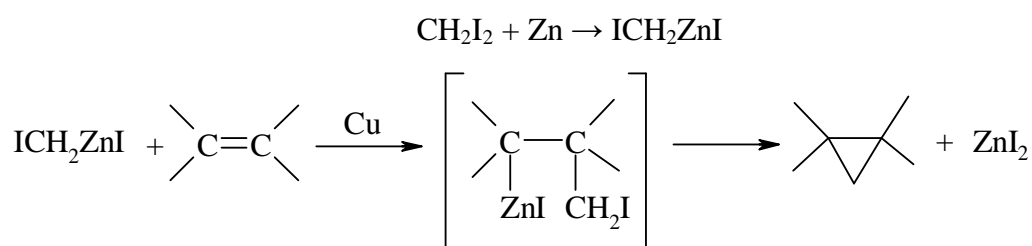
1. Присоединение метиленакарбена к олефинам дает 3-х членные циклы:



Одним из способов получения данного карбена является фотолиз диазометана:

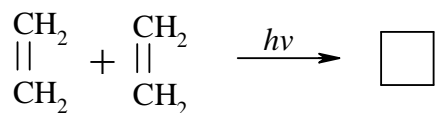


2. Реакция Симмонса-Смита – превращение алкенов в циклопропаны под действием метилиодида и пары Zn-Cu. Предполагают, что активная частица в этой реакции – карбеноид –иодид иодметилцинка (реагент Симмонса-Смита), который и переносит метиленовую группу на двойную связь, предположительно, путем первоначального присоединения реагента и последующего отщепления  $\text{ZnI}_2$ :

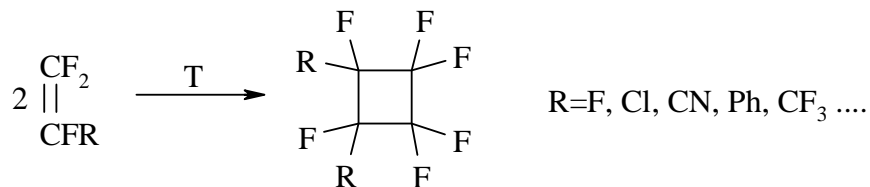


Пару Zn-Cu обычно получают нагреванием Zn-пыли с  $\text{CuCl}$  в эфире в атмосфере  $\text{N}_2$ . В эфире осуществляют и основную реакцию. Присоединение метилена к двойной связи обычно происходит стереоспецифично: из *транс*-алкенов образуются *транс*-циклопропаны, а из *цис*-алкенов – *цис*-циклопропаны.

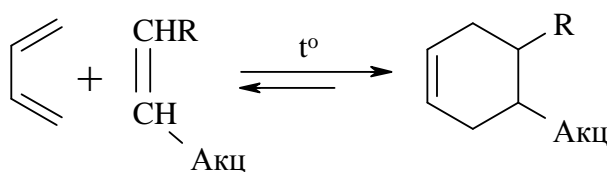
3. 4-х членные циклы могут быть получены по схеме:



А также:



4. Шестичленные циклические соединения получают реакцией Дильса-Альдера:



**Реакции сужения и расширения циклов** (рассмотрены ниже при изучении химических свойств алициклических углеводородов).

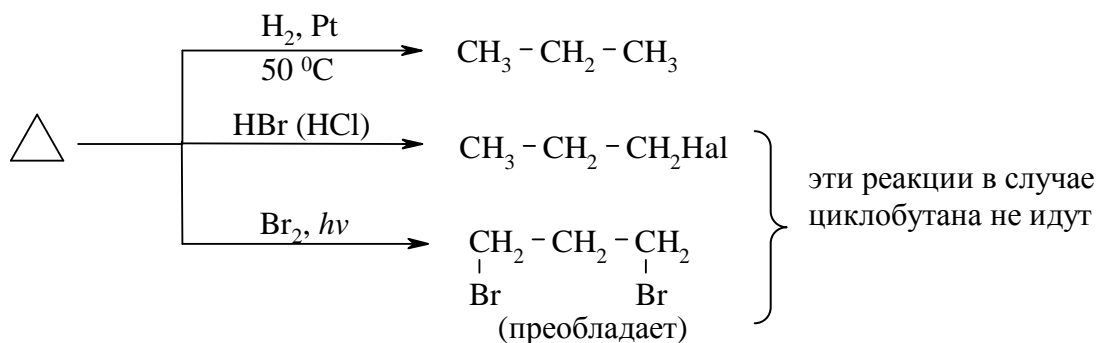
## ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

### МАЛЫЕ ЦИКЛЫ

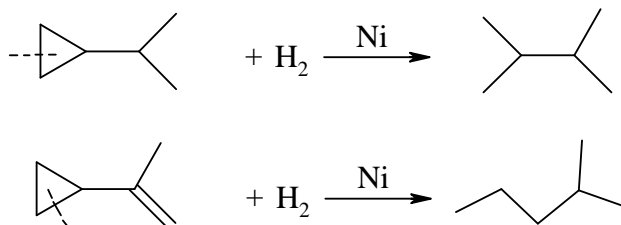
Циклопропан существует только в одной плоской конформации. Это наиболее напряженная циклическая система. Напряженность объясняется главным образом ненормальными углами между С-С связями – взаимным отталкиванием электронных облаков этих связей. В результате этого связи (т.е. область максимального перекрывания электронных облаков) не находятся на прямых, соединяющих центры атомов углерода, а располагаются на некотором расстоянии вне треугольника молекулы.

Согласно квантовомеханическим представлениям изменение угла является результатом изменения гибридизации атомов С. Гибридизация орбиталей в циклопропане ближе к  $sp^3$  – гибридизации атомов углерода в алканах. Поэтому  $\sigma$ -связи в циклопропане отличаются от обычных  $\sigma$ -связей и носят название *банановых связей* или  $\tau$ (тау)-*связей*. По существу они занимают промежуточное положение между обычными  $\sigma$ - и  $\pi$ -связями. А поскольку банановая связь в циклопропане осуществляется при меньшей степени перекрывания атомных орбиталей, чем С-С связь в алканах,  $\tau$ -связь в циклопро-

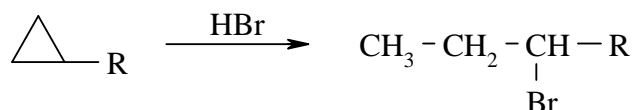
пане сравнительно слаба, что проявляется в легкости раскрытия циклопропанового кольца в реакциях присоединения. Поэтому поведение циклопропана во многом аналогично реакциям алкенов:



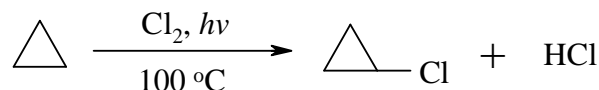
Гидрирование изопропилциклопропана и изопронилциклопропана вследствие наличия сопряжения во втором соединении приводит к разным продуктам:



В случае алкилзамещенных циклопропанов реакция с HBr, равно как и другими полярными реагентами, идет при формальном соблюдении правила Марковникова:

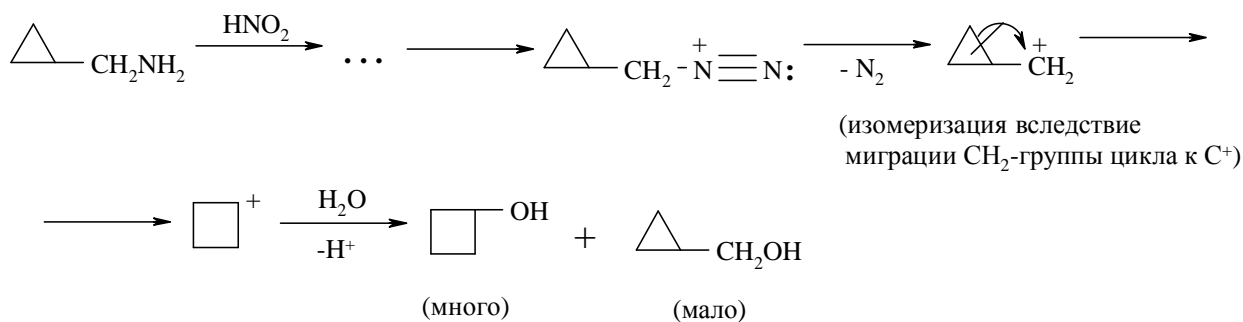


В химических реакциях циклопропан проявляет двойственную природу, т.е. реагирует и как алканы - с замещением атома H, например:

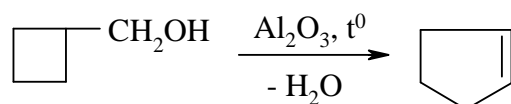


Но в противоположность алкенам циклопропан не реагирует с озоном, не вступает в реакцию окисления по Вагнеру (т.е. не дает обесцвечивания водного раствора марганцовокислого калия).

Характерными для циклоалканов, и прежде всего для их различных производных, являются *перегруппировки с уменьшением и с увеличением размера цикла*. Так, действие азотистой кислоты на циклоалкилметиламины является общим методом расширения циклов (*перегруппировка Демьянова*):



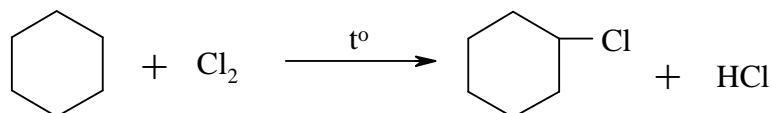
Аналогия прослеживается и при изомеризации спиртов (Демьянов, Кижнер):



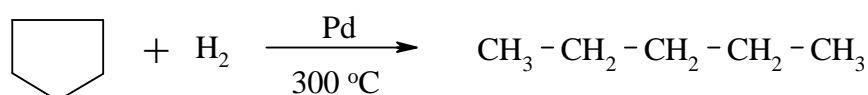
Механизм изомеризации во всех случаях принципиально один и тот же. Когда необходимые функциональные группы находятся непосредственно у цикла, то соответствующие реакции идут с сужением цикла. Если же циклический фрагмент и функциональную группу отделяет одно метиленовое или метиновое звено, то будет наблюдаться преимущественное расширение цикла.

### НОРМАЛЬНЫЕ (ОБЫЧНЫЕ) ЦИКЛЫ

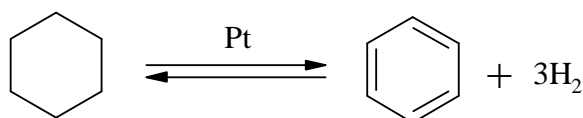
Нормальные циклы, циклогексан в частности, вступают в реакции радикального замещения, также как и алканы:



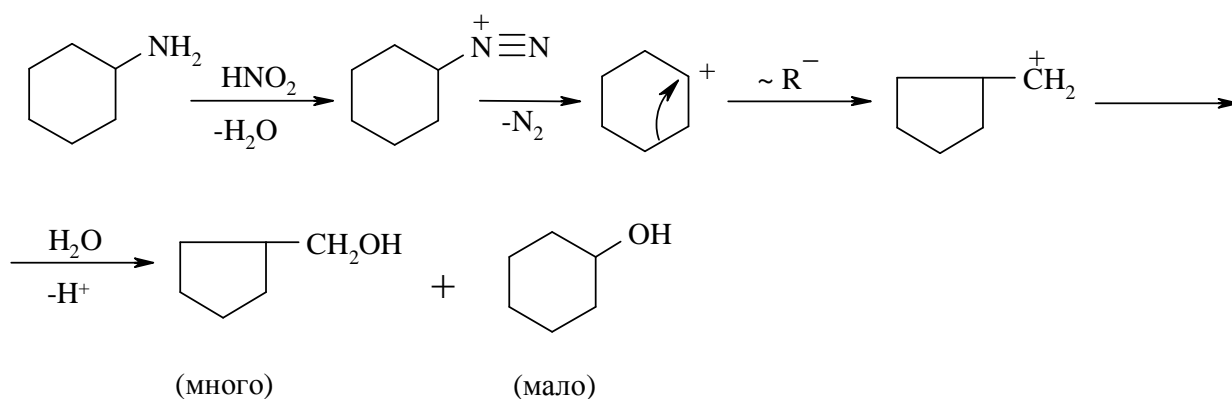
Пяти- и шестичленные циклы при каталитическом гидрировании раскрываются лишь при высоких температурах:



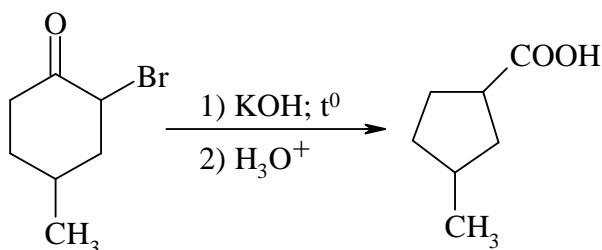
Соединения с шестичленными циклами при нагревании с катализаторами гидрирования дегидрируются и превращаются в ароматические соединения. Гомологи циклогексана могут быть превращены в гомологи бензола без изменения углеродного скелета (Н.Д.Зелинский):



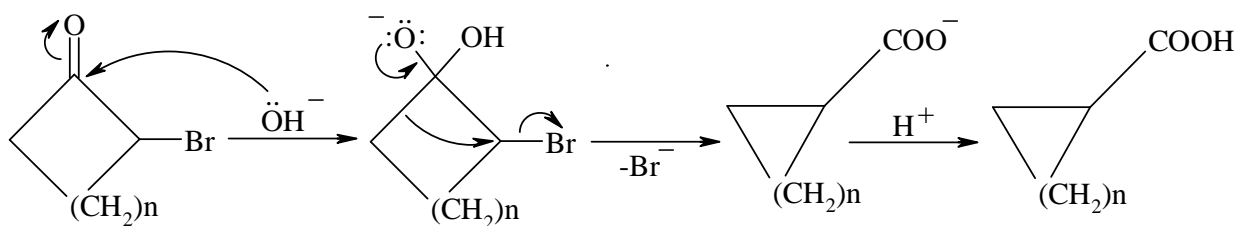
Нормальные циклы, также как и малые, склонны к реакциям изомеризации циклов. Например:



Для перехода от циклоалканонов к карбоновым кислотам с тем же числом атомов углерода, но меньшим размером кольца достаточно часто используют *перегруппировку Фаворского* – обработка щелочью соответствующего  $\alpha$ -галогенкетона. В ряде случаев таким путем удастся получить труднодоступные иными путями соединения:

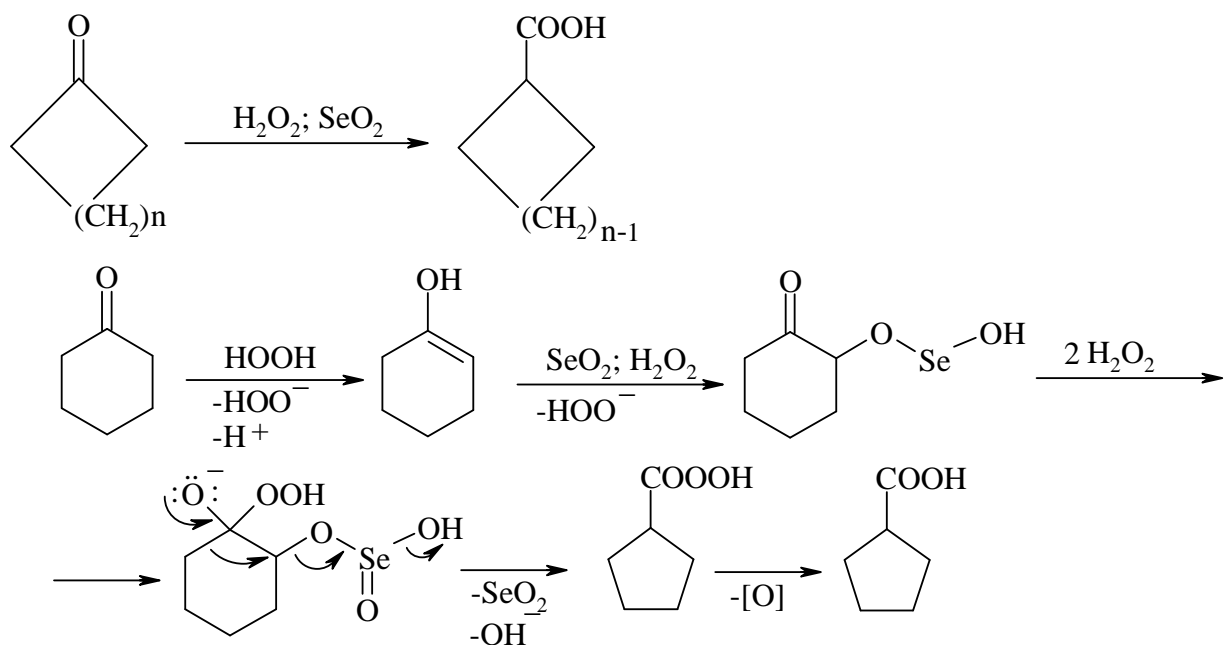


Было предложено два возможных механизма этой реакции. Здесь мы рассмотрим лишь один из них:

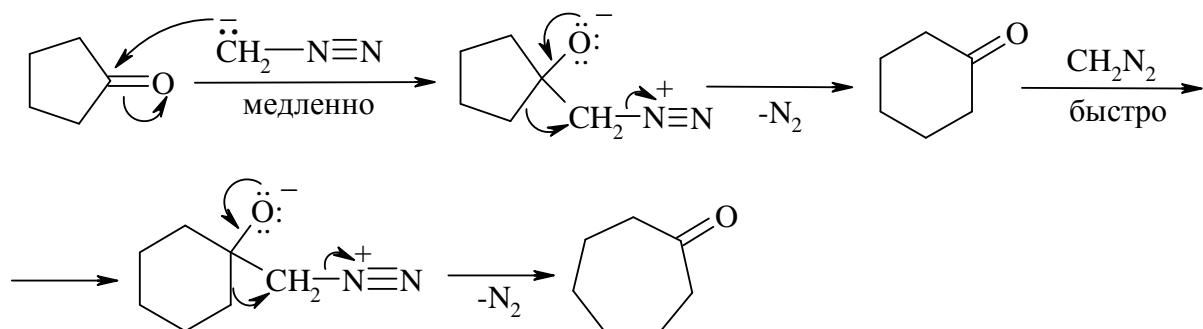


Весьма своеобразно с сужением цикла протекает окисление циклопентанона, циклогексанона и циклогептанона *раствором пероксида водорода в присутствии диоксида селена*:

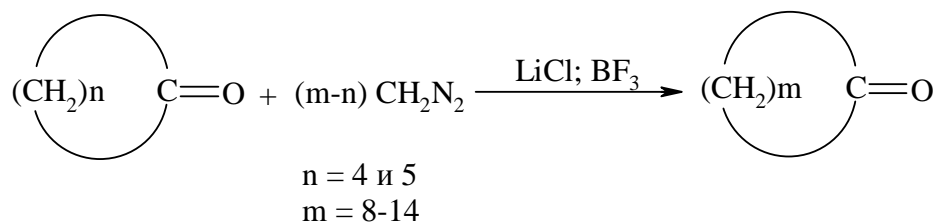




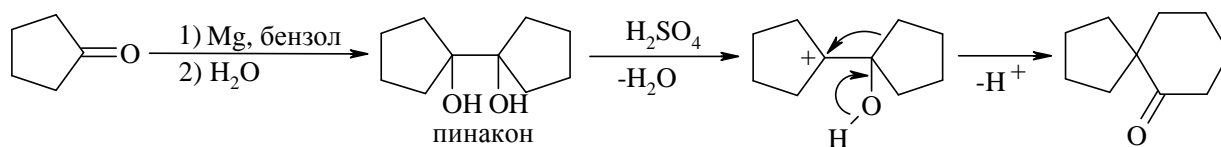
Циклопентанон и циклогексанон при обработке *диазометаном в эфирном растворе* превращается в суберон (циклогептанон):



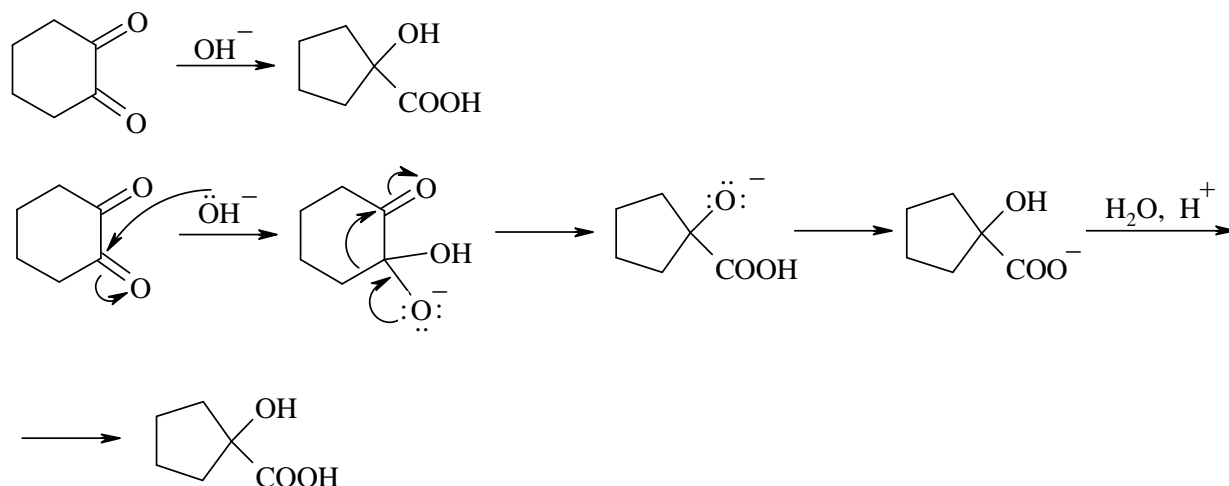
При использовании избыточного количества диазометана этим путем с удовлетворительным выходом может быть получен циклооктанон. Однако циклоалканоны с размером кольца  $C_9-C_{12}$  получить этим методом практически не возможно. В то же время было установлено, что в присутствии  $LiCl$  и каталитических количеств  $BF_3$  (или  $ZnCl_2$ ,  $AlHal_3$ ) осуществляется взаимодействие циклопентанона или циклогексанона с диазометаном, что позволяет получить с выходом 30-50% все циклоалканоны от циклононанона до циклопентадеканона:



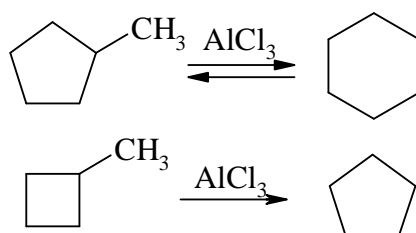
*Пинаколиновая перегруппировка* может быть с успехом использована в качестве реакции расширения цикла, позволяющей синтезировать спиросоединения из пинаконов, получаемых из циклоалканонов:



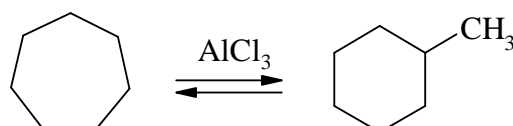
*Бензиловая перегруппировка* – внутримолекулярная перегруппировка 1,2-дикетонов в  $\alpha$ -гидроксикислоты под действием щелочей или алкоголятов – широко применяется для сужения циклов циклических  $\alpha$ -дикетонов, например:



При нагревании с хлористым алюминием наступает равновесная изомеризация между углеводородами циклопентанового и циклогексанового рядов. Отсюда следует, что по термодинамической устойчивости циклопентановый и циклогексановый циклы довольно близки. Под влиянием того же катализатора гомологи циклобутана необратимо превращаются в гомологи циклопентана:



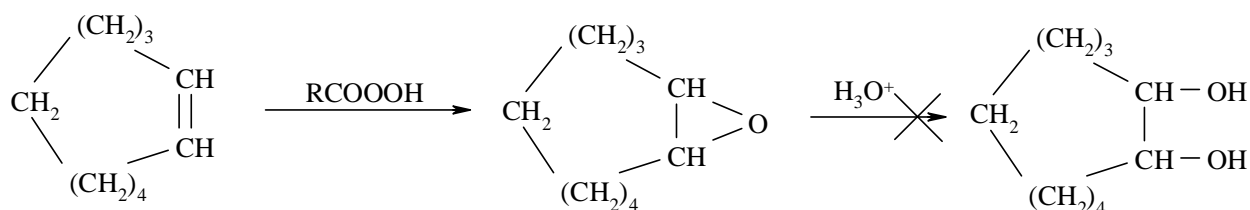
Циклогептан изомеризуется в этих условиях с сужением цикла:



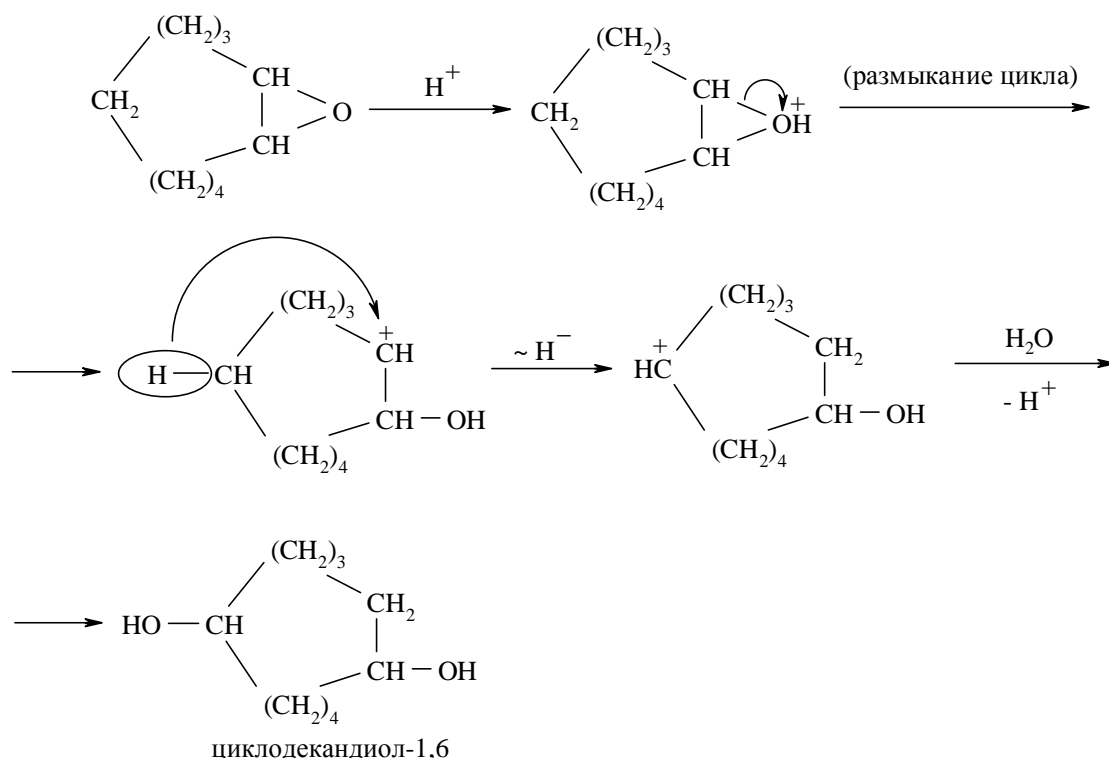
### ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О ТРАНСАННУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЯХ

*Трансаннулярные реакции* (от лат. trans-через, за пределами и annulus-колечко) осуществляются между несвязанными между собой атомами средних циклов ( $\text{C}_8$ - $\text{C}_{11}$ ), находящимися на противоположных сторонах кольца, но

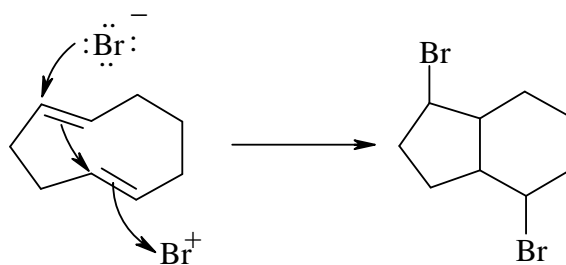
сближенными в пространстве. Обусловлены характерными для средних циклов конформациями, в которых некоторые связи углеродных атомов направлены внутрь кольца (интрааннулярные связи). Большая часть этих реакций происходит так, что положительный центр, возникающий в результате соответствующей реакции на одном из С-атомов цикла, перемещается на другой С-атом, удаленный по цепи, но пространственно близкий. Это перемещение реакционного центра происходит во многих случаях по механизму гидридного переноса. В качестве примера можно привести окисление циклодецена надкислотой (реакция Прилежаева) и последующий кислотный гидролиз  $\alpha$ -оксида циклодецена. Казалось бы, что должен образовываться циклодекандиол -1,2:



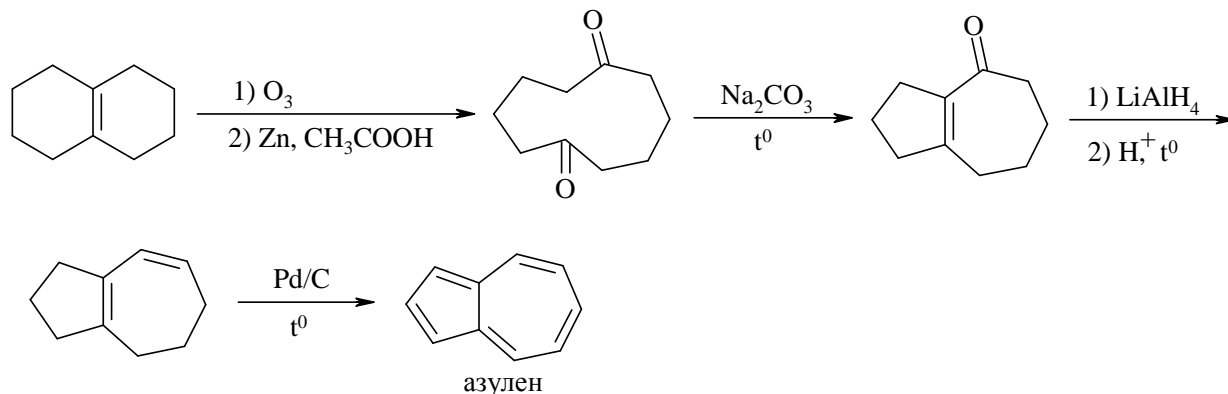
Но вместо этого продукта образуется смесь веществ, главным из которых является циклодекандиол-1,6. Как он образуется? Обратимся к механизму, начиная с образовавшегося в результате окисления продукта –  $\alpha$ -оксида:



Трансаннулярное участие второй пространственно приближенной двойной связи приводит к образованию бициклического продукта в реакции электрофильного присоединения брома к циклононадиену:



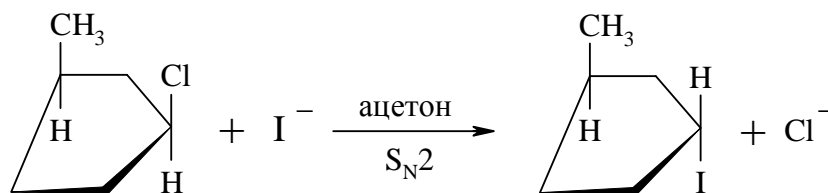
Оригинальный синтез азулена также включает трансаннулярное взаимодействие (вторая стадия процесса):



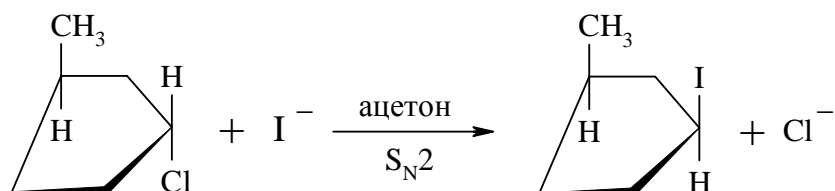
## СТРУКТУРА КОЛЬЦА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

Каким образом отличается поведение функциональной группы, связанной с кольцом, от ее поведения в нециклическом соединении? Для ответа на этот вопрос мы кратко рассмотрим влияние структуры кольца на протекание  $S_N$  и E-реакций. Большая часть этого обсуждения будет посвящена замещенным циклогексанам вследствие их практической важности.

**$S_N$ -РЕАКЦИИ.** Реакции  $S_N2$  протекают с обращением конфигурации атакующего атома. В случае соответствующим образом дизамещенных кольцевых систем результатом  $S_N2$ -реакций является превращение *цис*-изомера в *транс*-и наоборот. Например, *цис*-1-хлор-3-метилциклопентан реагирует с иодид-ионом с образованием *транс*-1-иод-3-метилциклопентана:

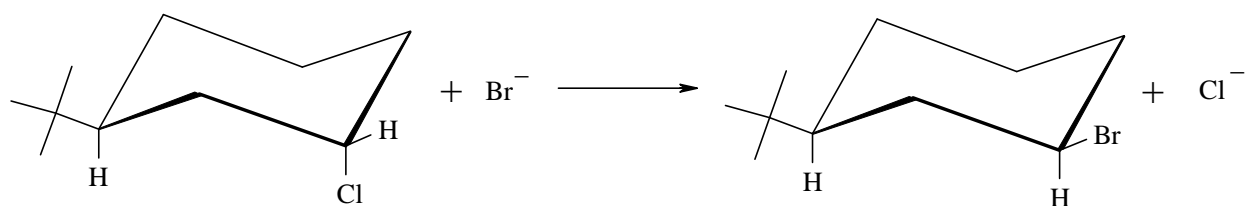


Аналогично при взаимодействии иодид-иона с *транс*-1-хлор-метилциклопентаном образуется *цис*-1-иод-3-метилциклопентан:

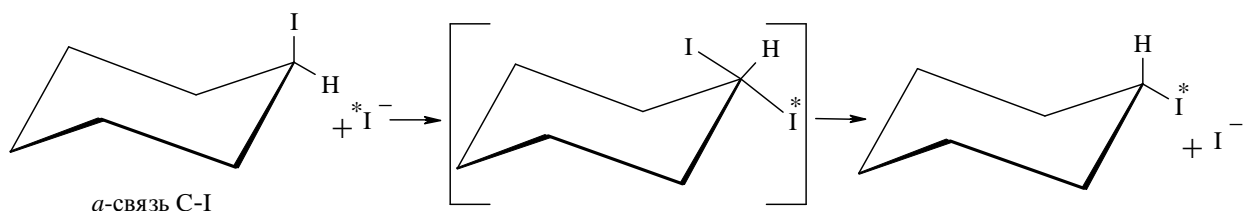
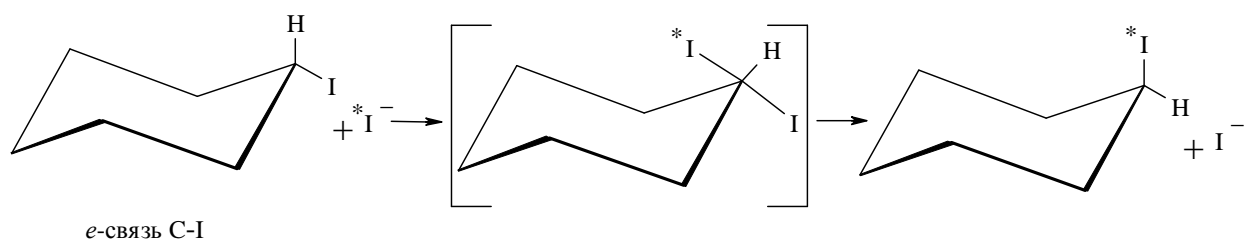


Тот же стереохимический результат получается в случае циклогексильных систем. Например, *цис*-1-хлор-4-метилциклогексан превращается в *транс*-1-иод-4-метилциклогексан при реакции с иодид-ионом.

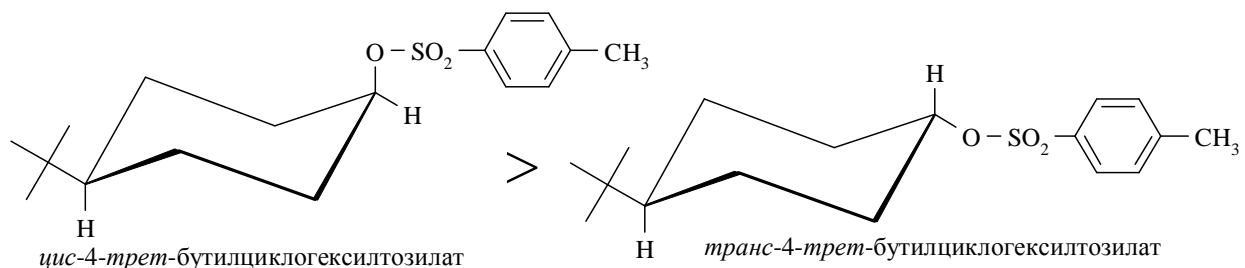
Если конформация циклогексанового кольца фиксирована (например, *трет*-бутильной группой), то при  $S_N2$ -замещении у кольцевого атома углерода новый заместитель занимает положение, противоположное положению уходящей группы (например, *a* вместо *e*).



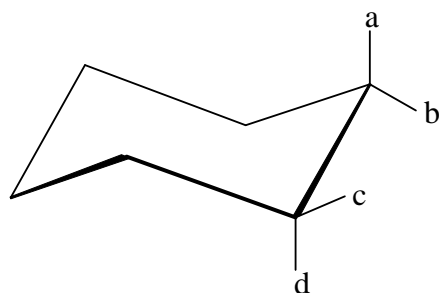
*Какой из заместителей легче замещается – экваториальный или аксиальный?* Чтобы ответить на этот вопрос, мы рассмотрим строение соответствующих активированных комплексов для реакции аксиального и экваториального циклогексилиодида с изотопномеченным иодид-ионом  $^*I^-$ . Очевидно, что строение активированного комплекса для обеих реакций одинаково. Следовательно, любое различие в скоростях реакций должно быть вызвано различием в энергиях исходных соединений. Поскольку экваториальная конформация циклогексилиодида устойчивее аксиальной (табл. 6), экваториальный конформер должен обладать более низкой энергией. Согласно определению, энергия активации процесса равна разности энергий активированного комплекса и исходного соединения; поэтому энергия активации ( $E_{акт}$ ) реакции аксиального конформера должна быть меньше, чем экваториального. Другими словами, аксиальный конформер должен обладать большей реакционной способностью. Это можно рассматривать как пример *стерического ускорения*. В случае, когда нуклеофил и уходящая группа неодинаковы, аргументация подобного рода сильно усложняется, и в дальнейшем рассматриваться не будет.



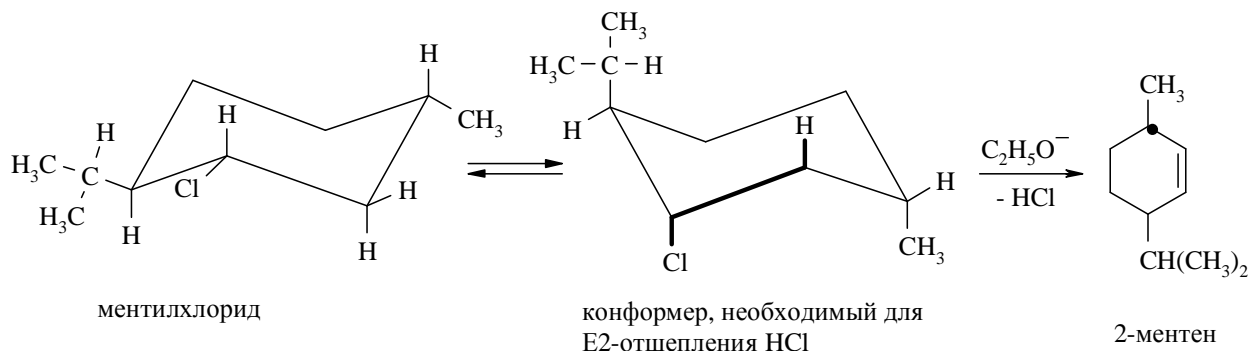
Если принять, что в результате ионизации экваториально и аксиально замещенных циклогексанов образуется один и тот же карбокатион, то анализ их реакционной способности в реакциях  $S_N1$  можно провести аналогично тому, как это сделано для  $S_N2$ -замещения. А именно, поскольку аксиально замещенное соединение обладает большей энергией исходного состояния, оно должно быть более реакционноспособным. Это подтверждается тем фактом, что в условиях  $S_N1$ -реакции *цис*-4-*трет*-бутилциклогексилтозилат реагирует примерно в 4 раза быстрее, чем соответствующий *транс*-изомер.



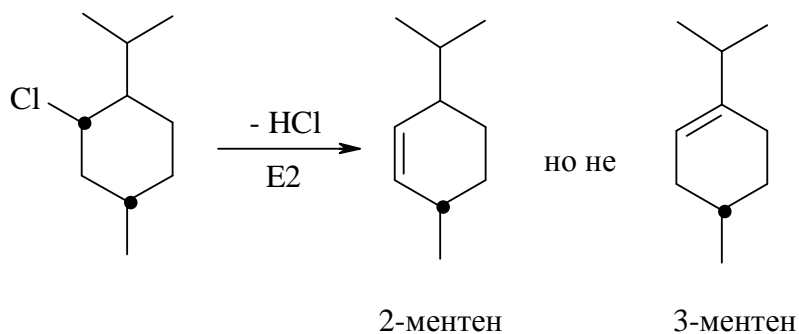
**РЕАКЦИИ E.** Общим стереоэлектронным условием реакций E2 является копланарность и *анти*-ориентация уходящих групп. В молекуле циклогексана этим требованиям удовлетворяют только 1,2-диаксиальные заместители (например, **a** и **d**, см. ниже). Таким образом, заместитель, находящийся в экваториальном положении, не может участвовать в E2-реакции в качестве отщепляющейся группы.



Интересным примером реакций E2 служит взаимодействие ментил- и неоментилхлоридов с этоксид-ионом. Чтобы реакция элиминирования стала возможной, ментилхлорид должен принять конформацию, в которой атом хлора будет аксиальным. Такая конформация реализуется только в том случае, если все заместители займут аксиальные положения. Очевидно, что эта конформация обладает высокой энергией, и, следовательно, ее концентрация будет незначительна. Поэтому превращение ментилхлорида в 2-ментен протекает довольно медленно:

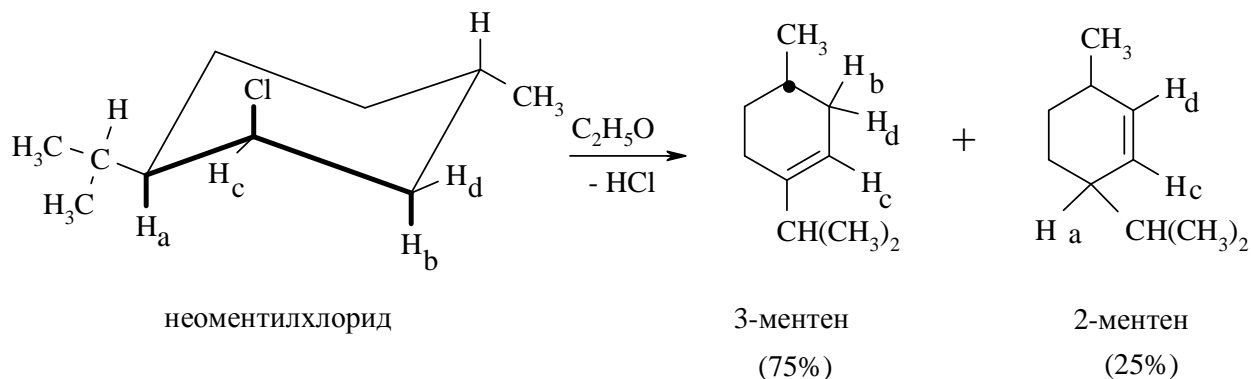


Как следует из приведенного выше уравнения, стереоэлектронные требования процессов E2 обуславливают отщепление аксиального водорода, связанного с соседним углеродным атомом. В этом случае реакция приводит исключительно к 2-ментену. Заметьте, что метинный атом водорода, связанный с тем же углеродным атомом, что и изопропильная группа, также является соседним с уходящей группой (Cl). Отщепление *этого* атома водорода привело бы к 3-ментену. Хотя отщепление этого атома водорода невозможно из-за того, что он занимает экваториальное положение, но *случись это, мы бы получили 3-ментен*. А поскольку у 3-ментена двойная связь замещена в большей степени, чем у 2-ментена, следует признать, что в данном случае процесс протекает в нарушение правила Зайцева. (Вспомните, что процессы E2 обычно подчиняются правилу Зайцева.)



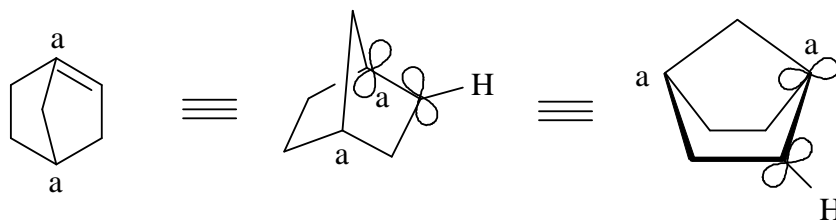
С другой стороны, в наиболее устойчивой конформации неоментилхлорида атом хлора занимает аксиальное положение. Из-за наличия двух аксиальных водородов ( $H_a$  и  $H_b$ ), один из которых связан с атомом углерода, не-

сущим изопропильную группу, неоментилхлорид в условиях реакции E2 дает как 3-ментен (75%), так и 2-ментен (25%). Это соотношение продуктов свидетельствует о том, что предпочтительным оказывается наиболее замещенный (следовательно, наиболее стабильный) алкен и что элиминирование подчиняется правилу Зайцева.

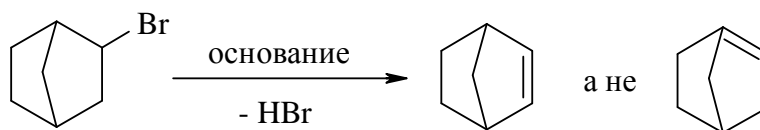


Таким образом, элиминирование HCl от ментилхлорида представляет собой региоспецифический процесс, а от неоментилхлорида – региоселективный.

**ПРАВИЛО БРЕДТА.** Всякий раз, когда переходное состояние ведет к продукту с очень высокой энергией, осуществлению предполагаемой реакции может препятствовать очень высокая энергия активации. Одним из таких продуктов является приведенное ниже соединение, в котором ожидаемая двойная связь обладает слабым или вовсе не обладает *p-p* π-перекрыванием:

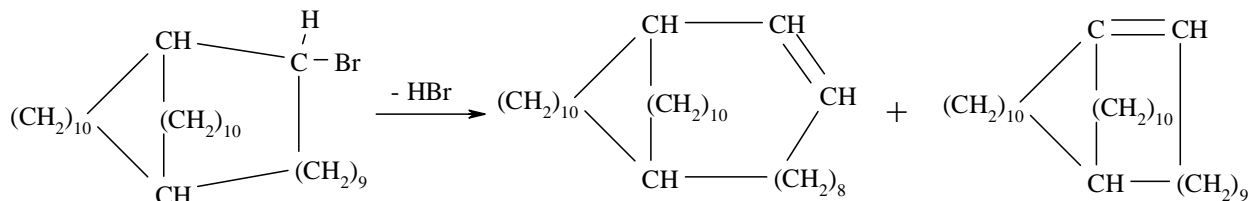


Неспособность *p*-орбиталей атомов в голове моста (*a* в вышеизображенных молекулах) перекрываться с соседними *p*-орбиталями составляет сущность правила Бредта. Часто его формулируют слишком просто: «*В голове моста не может быть двойной связи*». В нижеприведенном примере элиминирование осуществляется только с той стороны, которая исключает участие атома в голове моста в образовании связи.

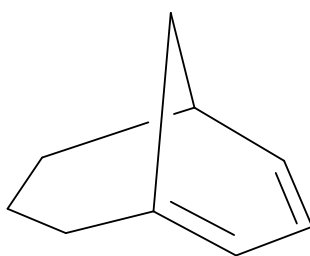




Правило Бредта неприменимо для очень больших кольцевых систем, в которых *p*-орбитали могут занимать положения с максимальным перекрытием по  $\pi$ -типу.



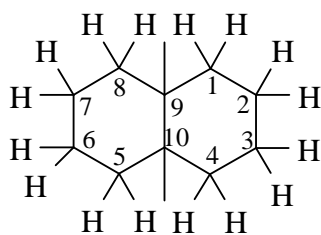
Описанный в литературе синтез соединения, приведенного ниже, свидетельствует о том, что пределы применимости правила Бредта возможно не так широки, как это считалось раньше:



бицикло[3.3.1]нонадиен-1,3

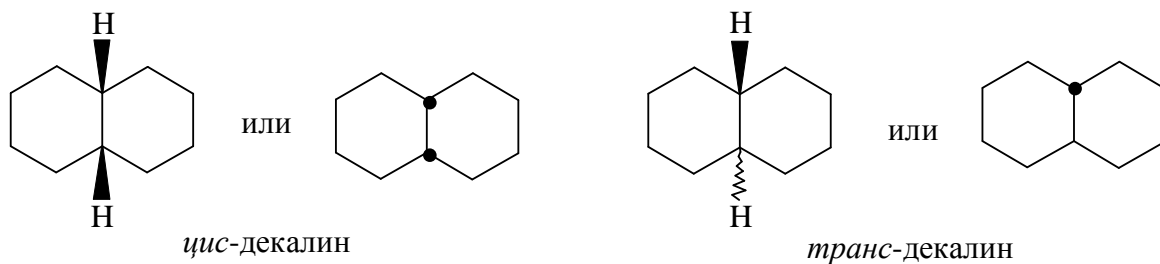
## КОНДЕНСИРОВАННЫЕ КОЛЬЦЕВЫЕ СИСТЕМЫ

*Декалин* состоит из двух циклогексановых колец, имеющих общую связь С-С:

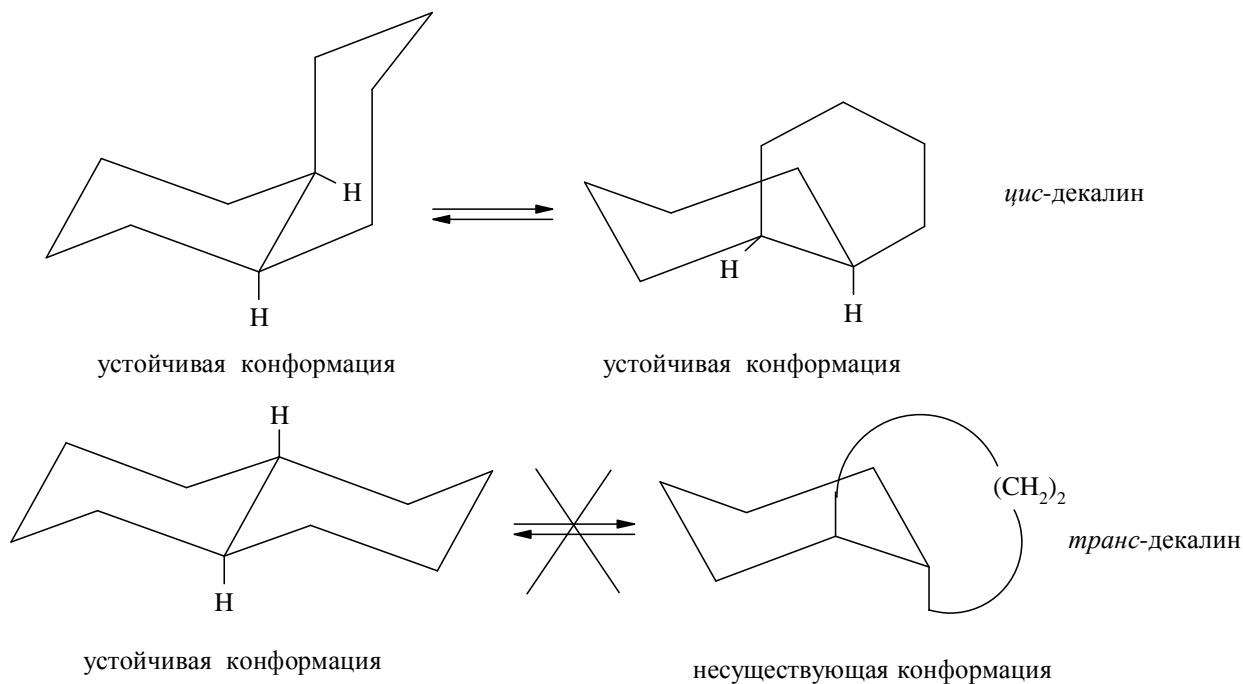


декалин

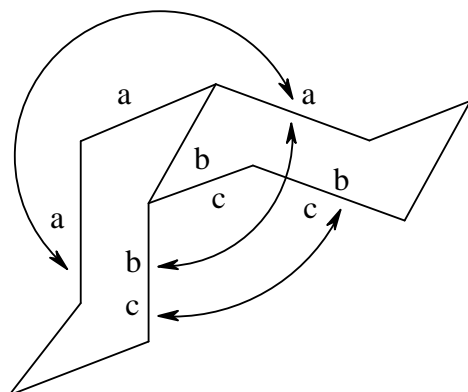
Существуют два изомера декалина; они отличаются конфигурацией атомов С9 и С10. В *цис*-декалине метиновые (третичные) атомы водорода находятся в *цис*-положении относительно друг друга, а в *транс*-декалине – в *транс*-положении:



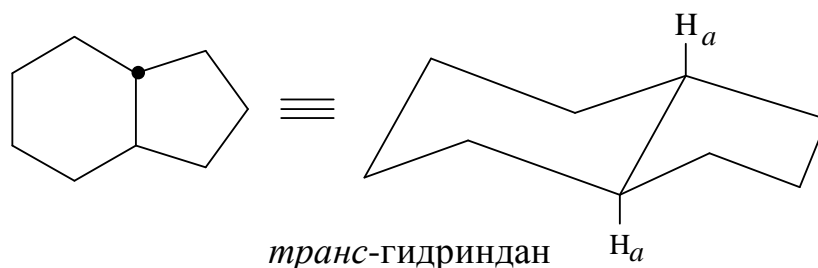
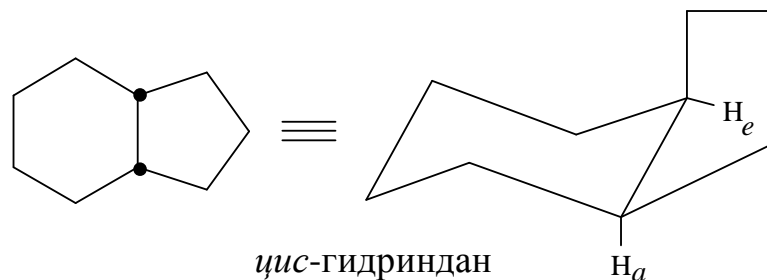
Хотя на основании проекционной формулы с точечным обозначением можно вывести правильное число стереоизомеров, только трехмерное изображение (или молекулярные модели) позволяет увидеть, что возможны один конформер *транс*-декалина и два конформера *цис*-декалина:



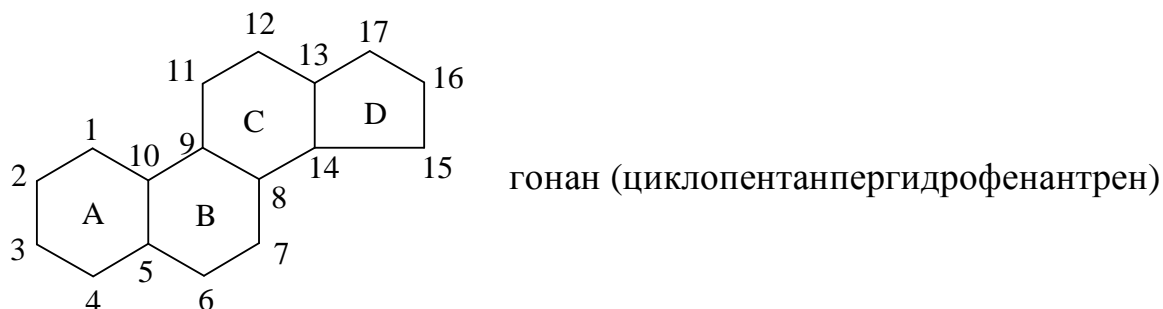
В *цис*-декалине по сравнению с *транс*-изомером осуществляются три дополнительных взаимодействия, характерные для скошенной конформации бутана, на основании чего следует ожидать, что *цис*-декалин будет на 2,7 ккал/моль (3·0,9 ккал/моль) менее стабилен. Эта величина близка к экспериментальной, приблизительно равной 3 ккал/моль. Три взаимодействия, характерные для скошенной конформации бутана, показаны ниже. Они обозначены a-a-a, b-b-b и c-c-c.



*Гидриндан* состоит из пятичленного кольца, сконденсированного с шестичленным кольцом. Подобно декалину он может существовать в *цис*- и *транс*-формах. Однако в этом случае обе формы обладают примерно равной стабильностью. Стереохимия гидриндановых и декалиновых колец важна, поскольку эти системы часто встречаются в соединениях, обладающих биологической активностью.

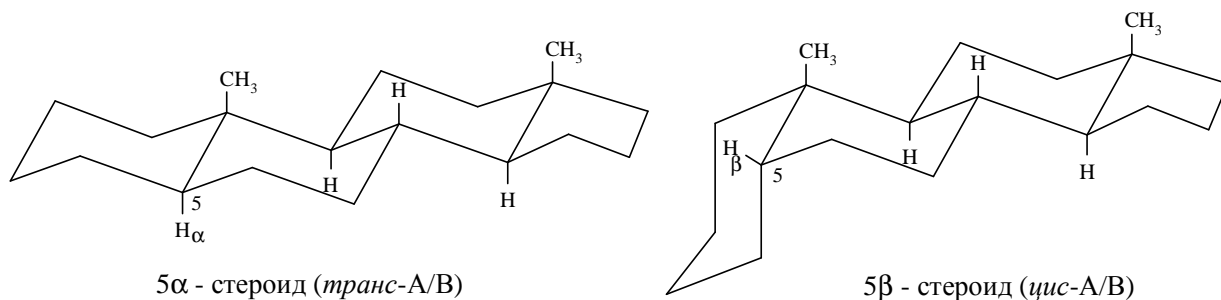


**СТЕРОИДЫ.** *Стероидами* называются группа соединений, содержащих четыре кольца с тремя сочленениями. Обычно кольца обозначаются буквами. Стероидную кольцевую систему можно рассматривать как состоящую из конденсированных декалиновой и гидриндановой систем. Кольца декалиновой системы обозначают буквами А и В, а гидриндановой – С и D. Кольца А, В и С в большинстве стероидов существуют в конформации кресла.



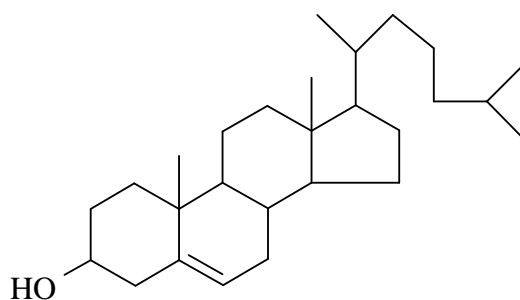
Среди многочисленных конформеров стероидов большинство составляют те, которые обусловлены различной стереохимией сочленения колец А и В. «5 $\alpha$ -Стероид» содержит *транс*-сочленение А/В, а «5 $\beta$ -стероид» - *цис*-сочленение А/В. В 5 $\alpha$ -стероиде расположение колец А и В подобно расположению колец в *транс*-декалине, а в 5 $\beta$ -стероиде – расположению в *цис*-декалине. Буквы  $\alpha$  и  $\beta$  используются в циклических соединениях (стероидах и

сахарах, в частности) для обозначения положения заместителей *снизу* и *сверху* от кольца соответственно. При этом цикл считается плоским, кольцо А рисуют слева внизу, а кольцо D – справа наверху: обозначения  $\alpha$  и  $\beta$  относятся к водородам при C5:



Поскольку в большинстве стероидов имеются  $\beta$ -метильные заместители при C10 и C13, занимающие аксиальное положение, атомы углерода этих метильных групп обозначаются стандартными номерами (19 и 18 соответственно).

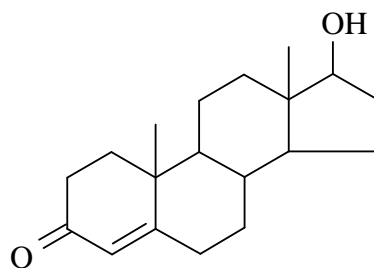
Стероиды участвуют в различных биологических процессах в организме человека. Их можно обнаружить в желчи, головном и спинном мозге. Некоторые из них являются половыми гормонами. Одним из наиболее известных стероидов является холестерин:



холестерин

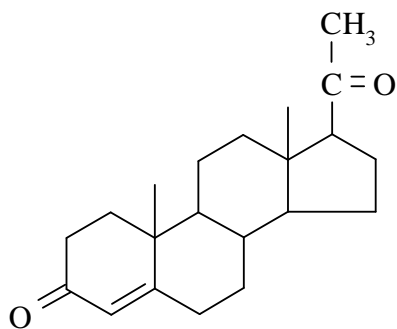
*Холестерин* представляет собой твердое вещество белого цвета и обнаружен в организмах почти всех животных. Около 10% сухого веса ткани головного мозга составляет холестерин, 100 мл человеческой плазмы обычно содержит 140-250 мг холестерина. В организме человека наибольшее количество холестерина (60-99%) содержат, по-видимому, желчные камни.

*Тестостерон* – главный мужской половой гормон. Он необходим для развития вторичных половых признаков и мужских половых желез:

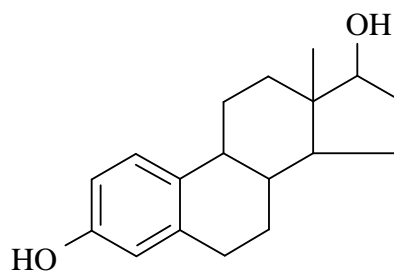


тестостерон

Важные женские половые гормоны также являются стероидами. Это *прогестерон* и группа соединений, называемая *эстрогенами*. Пример одного из эстрогенов, эстрадиола, показан ниже. Эстрадиол (называемый также  $\beta$ -эстрадиолом) – наиболее сильнодействующий из природных эстрогенов, встречающихся у млекопитающих. Известно, что его вырабатывают яичники, плацента и семенники.



прогестерон



эстрадиол

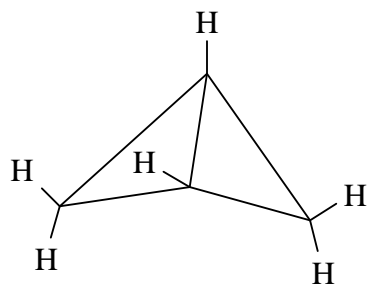
Эстрогены контролируют изменения, происходящие во время менструального цикла. Прогестерон подавляет овуляцию.

## ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ КОЛЬЦЕВЫЕ СИСТЕМЫ

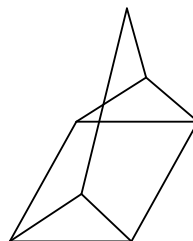
Наибольшее внимание исследователей привлекли два типа полициклических систем: а) сильно напряженные полициклы и б) полициклические системы, которые могут содержать шестичленное кольцо в форме ванны. Большой интерес к первому типу соединений обусловлен возможностью получить сведения о характере связей в этих молекулах и необходимостью (скорее всего эмоциональной) ответить на вопрос: «Где предел того напряжения, которое может существовать в молекуле?». Внимание к соединениям второго типа вызвано тем, что они широко распространены в природе и, кроме того, оказались весьма полезными при изучении механизмов реакции.

Ниже представлено несколько весьма напряженных полициклических алканов. Синтезы этих соединений являются уникальными, однако на фоне

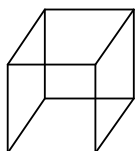
достижений синтетической химии они, по-видимому, не более чем любопытны. Существование этих соединений демонстрирует изобретательность химиков-органиков и в то же время служит указанием, что атомы могут выдерживать разнообразные воздействия. Их систематические названия сложны и представлены ниже для того, чтобы показать, как полезны тривиальные названия, когда имеют дело с очень сложными молекулами.



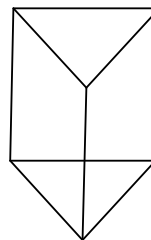
бициклобутан  
бицикло[1.1.0]бутан



квадрициклен  
тетрацикло[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]гептан



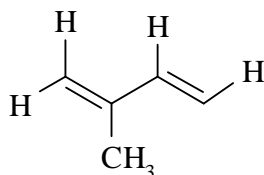
кубан  
пентацикло[4.2.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>4,7</sup>]октан



призман

тетрацикло[2.2.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,5</sup>]гексан

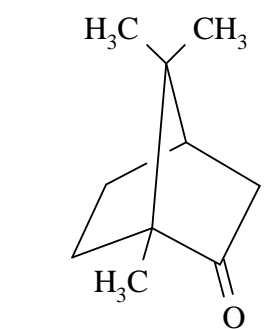
Хотя все эти полициклические системы произведены химиками, многие другие полициклы широко встречаются в природе. Примером могут служить стероиды. Другим примером является семейство соединений, называемых *терпенами*. Терпены – это природные соединения, представляющие собой летучие эфирные масла, которые можно выделить из растений перегонкой с паром. Найденные как в растениях, так и в животных терпены являются соединениями, которые можно рассматривать, по крайней мере формально, как производные *изопрена*:



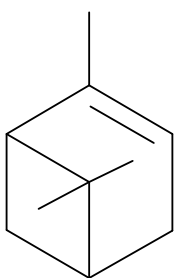
изопрен

В качестве примера можно привести структуры нескольких бициклических терпенов. Пять из них обладают одним общим свойством – характер-

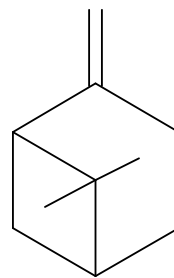
ным, довольно приятным запахом. Это подтверждает предположение, что запах соединения должен быть связан с его структурой.



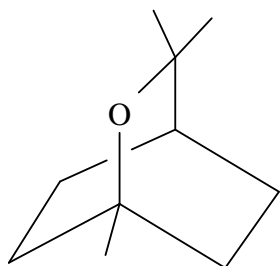
камфора  
(камфорное масло)



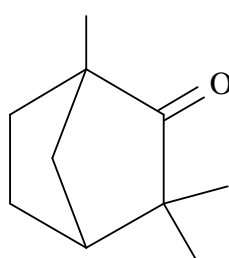
$\alpha$ - пинен  
(скипидар)



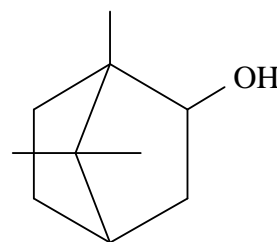
$\beta$ - пинен  
(скипидар)



1,8-цинеол  
(эвкалиптовое масло)

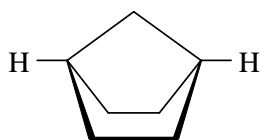
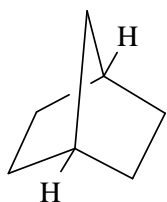


фенхон  
(фенхелевое масло)

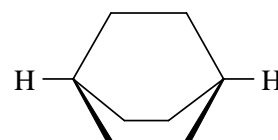
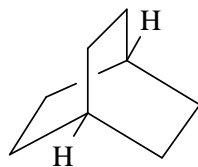


борнеол  
(камфорное масло)

Камфора, борнеол и фенхон представляют собой бицикло[2.2.1]гептановую систему (называемую также *норборнановой*), а 1,8-цинеол – бицикло[2.2.2]октановую систему. Обе содержат шестичленное кольцо в форме *ванны*:

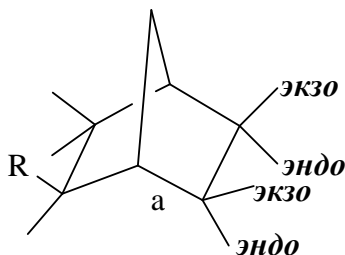


бицикло[2.2.1]-система



бицикло[2.2.2]-система

В [2.2.1]-системе заместитель, находящийся в шестичленном кольце, которое имеет форму ванны, и направленный от мостика (т.е. вверх), называется *экзо*, а направленный от мостика (вниз) – *эндо*. На моделях видно, что все связи мостиковых атомов в шестичленном кольце (например, *a* в приведенной ниже формуле) являются *анти* по отношению к *экзо*-заместителю (например, R). Соседние заместители (*экзо* – *экзо* или *эндо* – *эндо*) заслоняют друг друга:



## Библиографический список

1. Шабаров Ю.С. Органическая химия: учебник. 5-е изд. СПб. Изд-во «Лань», 2011. 848 с.
2. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия: в 4-х частях. Ч.3: учеб. для студентов вузов, обучающихся по направлению и специальности «Химия». М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. 544 с.
3. Органическая химия: учеб. для вузов: в 2 кн. / под ред. Н.А. Тюкавкиной. 2-е изд., М.: Дрофа, 2003. Кн.1: Основной курс. 640 с.
4. Хлебников А.Ф., Новиков М.С. Современная номенклатура органических соединений или как правильно называть органические вещества: учебное пособие. СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. 432 с.
5. Титце Л, Айхер Т. Препаративная органическая химия: Реакции и синтезы в практикуме органической химии и научно-исследовательской лаборатории: М., Мир, 1999. 704 с.
6. Терней А. Современная органическая химия. В двух томах. Т.1. М., Мир, 1981. 678 с.
7. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. В двух книгах. Книга первая. М., Химия. 1969. 664 с.