

Глава X

АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ И ОСНОВЫ КОНФОРМАЦИОННОГО АНАЛИЗА

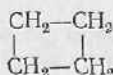
Алициклическими углеводородами называются углеводороды циклического строения небензольного типа. Большинство из них по химическому характеру лишь в незначительной степени отличается от соответствующих соединений алифатического ряда. Этим и объясняется их название — алициклические, т. е. алифатические циклические углеводороды.

1. НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ

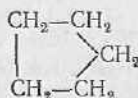
Строение алициклов очень разнообразно. Наиболее простые по строению, называемые полиметиленовыми углеводородами, состоят из нескольких CH_2 -групп, соединенных в цикл:



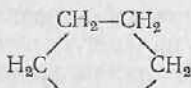
циклопропан



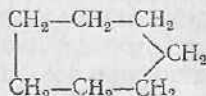
циклобутан



циклопентан



циклогексан

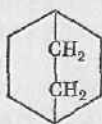


циклогептан

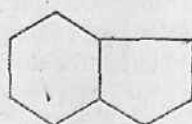
Их состав выражается формулой C_nH_{2n} , той же, что и углеводороды ряда этилена. Гомологи циклопентана и циклогексана содержатся в нефти. Поэтому углеводороды полиметиленового ряда нередко называют *нафтенами*. Помимо простейших циклов в этом ряду имеются и вещества более сложного строения, например:



спиранные
соединения

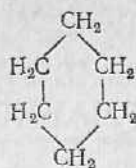


мостиковые
соединения



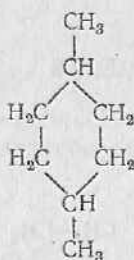
бициклические
соединения

Номенклатура. В циклогексане, типичном циклоалкане, шесть метиленовых CH_2 -групп соединены в шестичленное кольцо:

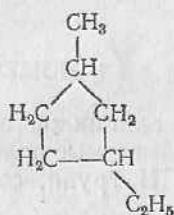


циклогексан

Циклоалканы (или циклопарафины) с одним кольцом имеют общую формулу C_nH_{2n} ; их названия образуются путем добавления приставки *цикло-* к названию соответствующего алкана с тем же числом углеродных атомов. Заместители нумеруются в соответствии с их положением в цикле таким образом, чтобы сумма номеров была минимальной:

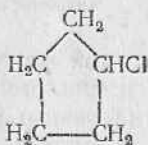


1,4-диметилциклогексан

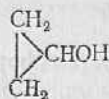


1-метил-3-этилциклопентан,
а не 1-метил-4-этилциклопентан

Замещающие группы, образованные из циклоалканов путем удаления одного атома водорода, называют, заменяя в названии соответствующего углеводорода окончание *-ан* на *-ил*: получается, таким образом, название «циклоалкил», например циклогексил — от циклогексана, циклопентил — от циклопентана и т. д.:

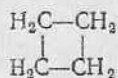


циклопентилхлорид



циклопропиловый спирт
(циклопропанол)

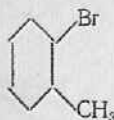
Часто оказывается удобным изображать структуры циклических соединений в сокращенной форме:



или



циклобутан



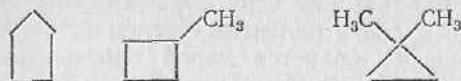
2-метилциклогексил-
бромид
(1-бром-2-метилциклогексан)



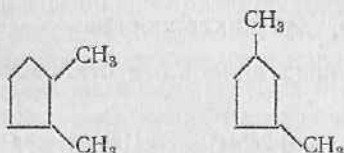
циклооктан

Изомерия. В ряду алициклов имеются следующие виды изомерии.

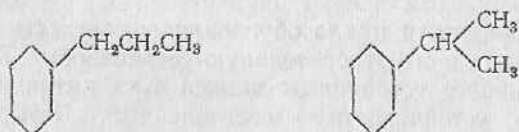
1) Изомерия по величине цикла:



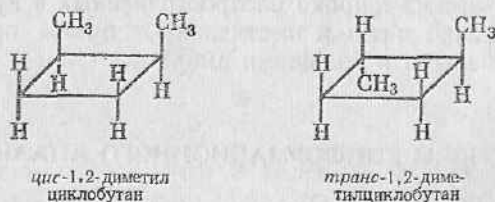
2) Изомерия по положению заместителей в цикле:



3) Изомерия в боковых цепях:



4) В связи с тем, что в циклах вращение вокруг связей С — С невозможно, при наличии различных заместителей у разных атомов углерода цикла возможно существование *цис-транс*-изомеров (см. также разд. 6 гл. V и гл. XIX):



2. НАПРЯЖЕННОСТЬ ЦИКЛОВ. ТЕОРИЯ БАЙЕРА

После того как было доказано существование циклических систем с разным числом атомов углерода в кольце, возник вопрос об их относительной устойчивости, которая вначале исследовалась чисто эмпирически. Первоначально была установлена лишь непрочность четырехчленных и особенно трехчленных циклов, а шестичленному кольцу долгое время приписывалась исключительная по сравнению со всеми другими циклами устойчивость. Однако постепенно стало ясно, что все циклы, начиная с пятичленного, довольно близки по устойчивости.

Первые общие теоретические соображения, касающиеся относительной устойчивости различных циклов, были высказаны Байером в

1885 г. на основе представления Вант-Гоффа о тетраэдрической модели углеродного атома. Байер исходил из двух предположений: во-первых, о том, что циклические структуры должны быть плоскими, а во-вторых, что отклонение валентных углов от угла $109^{\circ}28'$ (угол в правильном тетраэдре) является мерой напряженности цикла.

Величины таких отклонений для каждого направления валентностей легко рассчитать: они составляют половину разности между $109^{\circ}28'$ и величиной внутреннего угла соответствующего правильного многоугольника. Например, для циклопропана $\frac{109^{\circ}28' - 60^{\circ}}{2} = 24^{\circ}44'$.

Для шести простейших циклов эти отклонения имеют следующие значения:

| | | | |
|-----------------------|------------------|-----------------------|------------------|
| Циклопропан | $+24^{\circ}44'$ | Циклогексан | $-5^{\circ}16'$ |
| Циклобутан | $+9^{\circ}44'$ | Циклогептан | $-9^{\circ}33'$ |
| Циклопентан | $+0^{\circ}44'$ | Циклооктан | $-12^{\circ}51'$ |

Мера напряженности цикла обуславливает легкость или трудность образования цикла и его относительную устойчивость. Таким образом, по Байеру, наиболее устойчивым должен быть пятичленный цикл, а следующим по устойчивости — шестичленный. Четырехчленный и семичленный циклы должны обладать меньшей и почти одинаковой степенью устойчивости. Высшие же циклы должны быть все менее и менее устойчивыми. В дальнейшем оказалось, что этот вывод неверен, так как циклы с числом СН_2 -групп больше четырех не являются плоскими и поэтому почти свободны от напряжения. Однако теория напряжения является все же основным фактором, приводящим к тому, что среди весьма широко распространенных в природе алициклических соединений пяти- и шестичленные циклы преобладают над структурами с малыми и большими циклами.

3. ОСНОВЫ КОНФОРМАЦИОННОГО АНАЛИЗА *

Поворот вокруг двойной связи невозможен без нарушения π -связи, что требует большой затраты энергии — около 60 ккал/моль . Это является причиной существования *цис-транс*-изомерии олефинов и их производных.

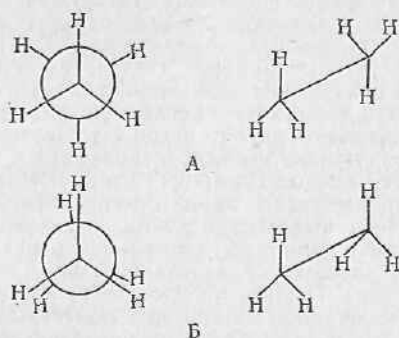
Вращение вокруг простой связи долгое время считалось свободным. Лишь в 1936 г. была впервые высказана мысль, что это вращение заметно затруднено.

При сближении двух несвязанных атомов на расстояние, чуть меньшее суммы ван-дер-ваальсовых радиусов, начинается противодействие — отталкивание электронных оболочек этих атомов, которое резко увеличивается по мере их дальнейшего сближения. При

* Подробно с методом конформационного анализа можно ознакомиться в кн. Э. Илиела, Н. Аллинджера, С. Энжала, Г. Моррисона «Конформационный анализ», М., «Мир», 1969.

образовании связи расстояние между двумя атомами углерода становится меньше суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов. Соответственно сближаются в пространстве и связанные с этими атомами группы настолько, что становится возможным пространственное взаимодействие между ними.

Рассмотрим, например, молекулу этана. При вращении одной метильной группы в этане относительно другой на 360° молекула трижды принимает каждую из приведенных форм (А и Б). В форме (Б) атомы водорода находятся на минимальном расстоянии друг от друга и максимально взаимодействуют. Подобную форму молекулы называют *заслоненной*. Энергетически наиболее выгодным оказывается положение, при котором одна метильная группа повернута относительно другой на 60° . Разница в энергиях этих двух положений составляет около 3 ккал/моль. Благодаря этой разности в энергиях вращения группы CH_3 вокруг связи $\text{C}-\text{C}$ в этане становится неравномерным. Попав в наиболее выгодное положение, молекула в нем задерживается, как бы тормозится. Поэтому такую форму молекулы называют *заторможенной* (А):



При небольшом запасе энергии молекула не может выйти из заторможенного положения, таким образом, полное свободное вращение метильных групп невозможно. Метильные группы лишь несколько отклоняются от заторможенного положения в ту или в другую сторону. Если же запас энергии молекулы превышает 3 ккал/моль, молекула последовательно переходит из одного заторможенного состояния в другое, быстро проскакивая промежуточное противосто-яния, и вращение делается полным.

Этан при обычной температуре ($0-20^\circ\text{C}$) представляет собой смесь молекул, находящихся в указанных состояниях. Чем выше температура, тем больше вероятность получения энергии, необходимой для перехода, и тем больше количество молекул, находящихся в менее выгодном состоянии.

В других молекулах с более объемными заместителями разница между энергиями соответствующих состояний больше, чем у этана. Например, у гексахлорэтана она составляет около 15 ккал/моль, по-

этому свободное вращение в молекулах гексахлорэтана при комнатной температуре почти полностью заторможено.

Энергетически неравноценные формы молекул, переходящие друг в друга только за счет свободного вращения или изгиба связей, называются *конформациями*.

Для каждой молекулы возможно громадное число разных конформаций, но большинство из них энергетически невыгодно, и любое реальное вещество представляет собой смесь молекул, большая часть которых находится в наиболее выгодных состояниях. Любая конкретная конформация молекулы является лишь временным ее состоянием — молекулы постоянно переходят из одной конформации в другую. С удлинением углеродной цепи молекулы число возможных конформаций растет и их энергетические взаимоотношения усложняются.

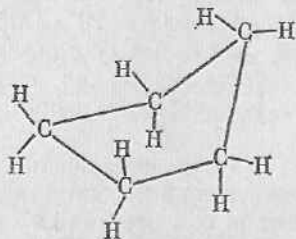
Рассмотрение возможных конформаций соединения, выбор наиболее выгодной, а также сравнение конформаций переходных состояний, объяснение направления реакции с точки зрения конформационных представлений или предсказание этого направления объединяются понятием *конформационный анализ*.

В алициклическом ряду особенно важны эти представления для шестичленных и больших циклов. В алициклических углеводородах кроме углового напряжения, которое тем больше, чем больше отклонение валентного угла в цикле от тетраэдрического, существует напряжение, связанное с тем, что атомы водорода находятся частично или полностью в заслоненных положениях. В *циклопропане*, например, каждый атом углерода связан с двумя другими и невалентных взаимодействий атомов углерода друг с другом нет. Иначе обстоит дело в случае *циклобутана*, где помимо углового напряжения и энергии взаимодействия четырех пар атомов водорода существует некоторое дополнительное напряжение, связанное с взаимодействием между первым и третьим атомами углерода, расстояние между которыми равно всего 2,2 Å.

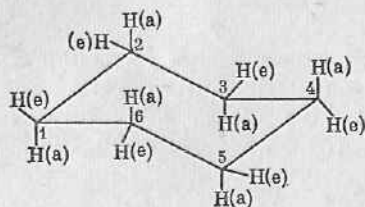
Теоретический расчет суммы всех напряжений в циклобутане приводит к цифре, которая намного превосходит экспериментальную величину, полученную из термодимических данных. Поэтому в настоящее время принято считать, что в циклобутане один из атомов цикла несколько выдвигается над плоскостью трех остальных. Выход атома углерода из плоскости цикла уменьшает общую энергию циклобутана.

Напряжение молекулы, выводящее один из атомов из плоскости цикла, называется *торсионным* (поворачивающим).

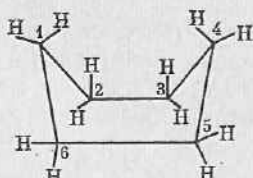
В *циклопентане* почти нет углового напряжения (отклонение валентного угла от тетраэдрического составляет всего $0^{\circ}44'$), однако торсионное напряжение значительно. Оно связано с взаимным отталкиванием пяти пар атомов водорода, находящихся в заслоненных положениях. В результате этого один из атомов углерода цикла выходит из плоскости цикла на $\sim 0,5$ Å, хотя такое искривление цикла несколько увеличивает угловое напряжение. Неплоскостное расположение атомов в циклопентане доказано методом дифракции электронов:



Угловое напряжение цикла гексана может уменьшаться в результате образования двух конформаций — «ванны» и «кресла» (Мор, 1919). В одной из них («ванна») четыре атома углерода лежат в плоскости, а два возвышаются над ней, в другой («кресло») атомы расположены по три в двух плоскостях:



конформация «кресла»



конформация «ванны»

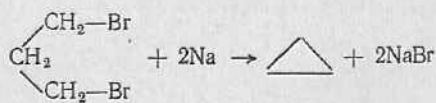
Обе модели полностью свободны от углового напряжения, однако энергетически неравноценны. Исследования циклогексана с помощью спектров комбинационного рассеяния и позднее с помощью ИК-спектров и методом дифракции электронов показало, что циклогексан преимущественно имеет форму «кресла». Это означает, что конформация кресла энергетически выгоднее конформации «ванны».

Двенадцать связей С — Н циклогексана в форме «кресла» подразделяются на два класса: связи, параллельные оси симметрии (и друг другу), называются *аксиальными* (а), другие шесть атомов водорода связаны *экваториальными* связями (е), направленными под углом $109^{\circ}5'$ к оси симметрии.

Молекула циклогексана может принимать две во всех отношениях эквивалентные креслообразные конформации. При переходе из одной конформации в другую аксиальные атомы водорода становятся экваториальными и наоборот. Для самого циклогексана эта энергия перехода невелика и при обычных условиях (20°C) такое превращение происходит. В случае же производных циклогексана с объемными группами могут быть выделены обе формы. В связи с тем что величины химических сдвигов и спин-спинового расщепления обычно различны для атомов H_a и H_e , метод ПМР чрезвычайно важен для развития конформационного анализа.

4. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

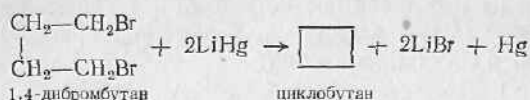
Трех-, четырех- и пятичленные циклы могут быть получены при внутримолекулярной реакции Вюрца:



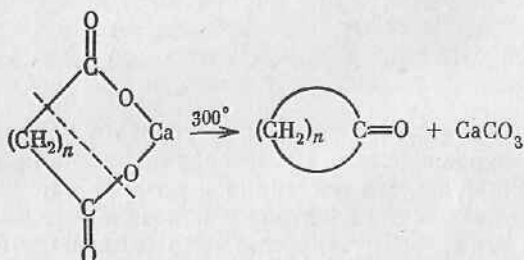
1,3-дибромпропан

циклопропан

Для получения четырех- и пятичленных циклов реакцию можно проводить с амальгамой лития:

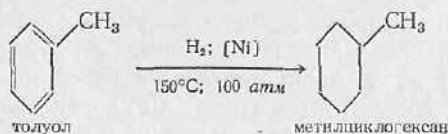


Общим методом синтеза циклов, содержащих пять или более атомов углерода, является пиролиз кальциевых или ториевых солей двухосновных кислот (циклы с числом атомов более семи образуются с низкими выходами):



Полученный по этой реакции кетон (см. гл. XVI) может быть восстановлен в соответствующий углеводород.

Циклогексан и его гомологи получают гидрированием производных бензола:



5. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

По физическим свойствам алициклические углеводороды почти не отличаются от алканов, что хорошо видно из табл. 16.

Таблица 16

Физические свойства алициклических углеводородов

| Углеводород | Т. пл., °С, | Т. кип., °С | d_4^{20} |
|-------------|-------------|-------------|------------|
| Циклопропан | -127 | -35 | — |
| Циклобутан | -50 | -13 | — |
| Циклопентан | -93 | 49 | 0,7512 |
| Циклогексан | -7 | 81 | 0,7793 |
| Циклооктан | 14 | 151 | 0,8351 |

6. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

За исключением циклопропана и в меньшей степени циклобутана, остальные алициклические углеводороды по реакционной способности почти не отличаются от инертных алканов.

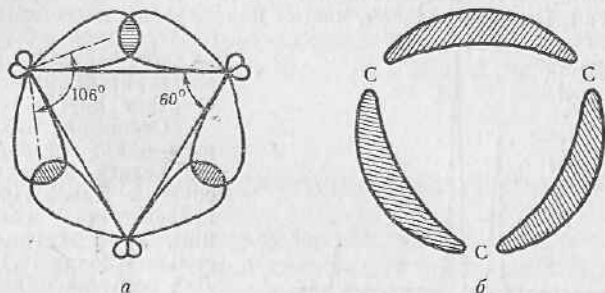
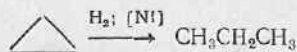


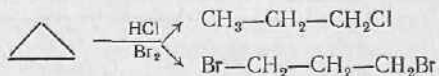
Рис. 44. Перекрывание электронных облаков в циклопропане (а) и распределение максимальной электронной плотности (б)

Циклопропан занимает в этом ряду особое место. По современным представлениям, σ -связи в циклопропане отличаются от обычных σ -связей и гибридизация атомов углерода отлична от sp^3 -гибридизации. Это объясняется тем, что максимумы перекрывания электронных облаков располагаются не на прямых, соединяющих атомы углерода, а за счет взаимного отталкивания выгибаются наружу (см. рис. 44, а). За счет этого напряжение уменьшается (угол между связями увеличивается от 60° до 106°), но связи приобретают частично ненасыщенный характер («банановые» связи) (см. рис. 44, б), так как в этом случае максимальная электронная плотность расположена вне линии связи между атомами, так же как у π -связи в алкенах.

Так, уже при 80°C над никелевым катализатором циклопропан гидрируется в пропан:

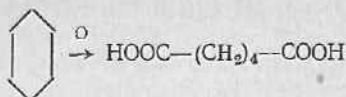


Галогены и галогеноводородные кислоты легко размыкают цикл:



7. МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Так как по реакционной способности алициклы (за исключением циклопропанов) близки к алканам, то для их идентификации обычно не применяют химические методы. Иногда применяют жесткое окисление, приводящее при разрыве цикла к дикарбоновой кислоте с тем же числом углеродных атомов:



ИК-спектры циклоалканов схожи с ИК-спектрами алканов. Различие заключается лишь в отсутствии поглощения при 1380 см^{-1} , характерного для концевых CH_3 -групп. Подобно алканам, чистые циклоалканы не поглощают в УФ-области выше 200 нм , поэтому их часто используют в качестве растворителей при снятии УФ-спектров других соединений.

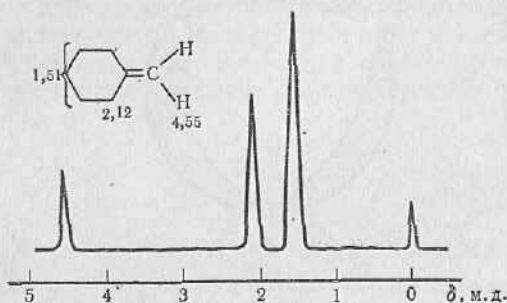


Рис. 45. ПМР спектр метиленициклогексана

На нем видны сигналы от протонов трех типов. В слабых полях ($4,55 \text{ м. д.}$) синглет протонов $=\text{CH}_2$ (интенсивность 2 протона). В области $2,12 \text{ м. д.}$ широкий синглет (интенсивность 4 протона) от двух CH_2 -групп, соседних с двойной связью. И наконец, синглет в области $1,51 \text{ м. д.}$ (интенсивность 6 протонов) от остальных трех CH_2 -групп.

Специфика циклопропанового цикла позволяет легко определить его наличие по спектрам ПМР. Протоны, непосредственно связанные с ним, дают сигналы в очень сильных полях ($0,1-0,6 \text{ м. д.}$). Для больших циклов алициклические протоны поглощают в «алкановой» области, причем в большинстве случаев они очень плохо разрешены.

На рис. 45 приведен ПМР-спектр метиленициклогексана.

8. ПОЛИЭДРИЧЕСКИЕ АЛИЦИКЛЫ

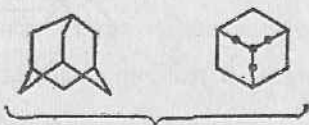
В последнее время большой интерес вызвали синтезы и реакции алициклов с высокой степенью конденсированности. Помимо чисто теоретического интереса они оказались весьма перспективными и в том отношении, что обладают очень высокой степенью упаковки в кристалл и, следовательно, высокой теплотворностью на единицу объема. Наибольший интерес из них вызвал *адамantan* (т. пл. 269°C):



призма



кубан
т. пл. 131°



адамantan