

НАПРЯЖЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
МОНОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Я. Л. Гольдфарб и Л. И. Беленький

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	470
1. Физические свойства циклических молекул как мера напряжения	475
2. Типы напряжения. Влияние напряжения на реакционную способность циклических соединений	482
3. Образование и раскрытие цикла, их связь с напряжением	493
Заключение	505

ВВЕДЕНИЕ

Понятие о напряжении циклов, как мере устойчивости и, в известных отношениях, реакционной способности соединений такого типа, было введено в органическую химию А. Байером в 1885 г. В последующие годы первоначальные представления Байера подверглись значительным изменениям благодаря главным образом новым теоретическим воззрениям, развитым Заксе и Мором, и появившимся уже в двадцатых—тридцатых годах экспериментальным работам Ружички, Хюккеля и др. В последние 10—15 лет мы являемся свидетелями нового этапа развития теории напряжения. Накопленный за многие годы обширный экспериментальный материал и широкое использование в органической химии современных методов исследования, позволяющих получать термохимические величины недоступной ранее степени точности и надежные спектральные и кинетические данные, имеют теперь первостепенное значение для интерпретации физических свойств и химического поведения циклических систем. Ныне нельзя уже говорить о напряжении как функции, зависящей лишь от деформации валентного угла; наряду с таким ангуллярным напряжением различают другие типы напряжений, иногда в большей степени, чем последнее, определяющие свойства циклических соединений. Характерная особенность многих химических исследований недавнего времени по вопросу о напряжении циклов заключается в том, что в них отражено влияние кольцевого напряжения на химические свойства, не связанные с размыканием или образованием циклов; это позволило по-новому подойти к оценке и объяснению самого явления напряжения.

В журнальной статье не представляется возможным охватить всю эту массу физических, термохимических и химических данных, которые связаны с историей развития и современным состоянием теории напряжения. По этой причине авторы, отдавая себе отчет в возможности серьезных упущений, решили ограничиться рассмотрением наиболее, по их мнению, интересных работ последнего периода, предпослав ему для целей изложения краткий обзор развития основных положений теории напряжения до 40-х годов текущего столетия*. Более об-

* В настоящей работе мы преднамеренно исключили из рассмотрения полициклические соединения, ограничившись лишь данными, относящимися к простейшим моноциклическим системам. Этим мы имели в виду по возможности упростить изложение и сделать более ясными новые представления, развитые за последние годы.

стоятельный обзоры эволюции этой теории читатель может найти в работах Хюккеля¹ и Домнина^{2,3}.

В первой из своих работ, посвященных напряжению циклических соединений⁴, Адольф Байер сформулировал следующее положение:

«Четыре валентности углеродного атома действуют в направлениях, которые связывают центр с вершинами тетраэдра и образуют между собой угол $109^{\circ}28'$. Направление притяжения может испытывать отклонение, которое имеет, однако, следствием растущее с величиной отклонения напряжение».

Половину изменения угла между двумя связями Байер, как известно, считал мерой напряжения.

Байер с самого начала отдавал себе отчет в том, что правильность теории может быть проверена термическими измерениями, поскольку напряжение связано с повышенным содержанием энергии. «Так, например, согласно прежним взглядам, теплота сгорания гексагидробензола должна была бы быть вдвое больше, чем у триметилены; напротив, в соответствии с наличием у последнего большего напряжения, она (т. е. разница в величинах теплот сгорания циклогексана и циклопропана) должна быть значительно меньше»⁴. Как известно, эти представления Байера оправдались на опыте (см., например, известные работы Зубова^{5,6}), и точное измерение теплот сгорания до настоящего времени остается важнейшим критерием при изучении напряжения циклов.

Повышенное содержание энергии в цикле, естественно, должно понижать его стабильность. Полагая, что в циклических соединениях атомы углерода лежат в одной плоскости, Байер пришел к выводу, что наименее напряженным является пятичленное кольцо (его напряжение характеризуется, по Байеру, величиной отклонения валентной связи, равной $0^{\circ}44'$). В плоских шестичленном и высших циклах, в которых валентный угол должен быть больше тетраэдрического, величина отклонения валентной связи становится отрицательной*; при этом напряжение цикла по мере увеличения числа членов растет (в случае шестичленного цикла отклонение валентной связи всего $-5^{\circ}16'$, а уже для 17-членного цикла абсолютная величина этого отклонения равна таковой в случае циклопропана). К моменту возникновения теории Байера соединения, содержащие более 7 атомов в цикле, не были известны, и считалось, что они вообще не способны к существованию из-за высокого напряжения. В то же время имелось достаточно данных, на что указывал сам Байер, свидетельствовавших о том, что 6-членное кольцо, несмотря на его большую напряженность (по теории Байера), обладает примерно одинаковой устойчивостью с пятичленным. В 1890 г. Заксе⁷ показал, что представление Байера о плоскостном строении всех циклов отнюдь не вытекает из тетраэдрической модели атома углерода. Более того, если считать, что тетраэдрическое расположение связей наиболее выгодно, то можно для любого цикла построить модель с наименьшими отклонениями от тетраэдрических углов, и такая модель в общем случае вовсе не должна быть плоской. Таким путем Заксе показал, что представление Байера о плоскостном строении применимо лишь к трех-, четырех- и пятичленным циклам, но не применимо к большим циклам. Наименее напряженным по Заксе, оказался не пятичленный, а шестичленный цикл, для которого возможны две «нормальные» (т. е. неизмененные) формы, названные им симметричной и несимметричной (они соответствуют так называемым «креслу» и «ванне»). Форма, в виде которой существует производное циклогексана, зависит, по мнению Заксе, от происхождения и характера заместителей. В частности, для самого циклогексана Заксе считал наиболее вероятной симметричную форму («кресло»), в которой он отчетливо различал два типа атомов водорода (по современной терминологии, аксиальные и экваториальные). Отсюда Заксе сделал вывод о возможности существования изомеров у монозамещенных циклогексанов. Поскольку предсказания о числе изомеров, основанные на представлении о жесткой модели циклогексана, не подтвердились, работы Заксе не привлекли к себе того внимания, которого они бесспорно заслуживали.

Лишь после того, как Мор⁸ сделал предположение о легких взаимных переходах «кресла» в «ванну» и «кресла» в его зеркально-изомерную форму, удалось объяснить несоответствие предсказаний Заксе о числе изомеров у производных циклогексана с опытными данными. Мор подробно рассмотрел ненапряженные и неплоскостные модели не только циклогексана, но и высших циклов (представление о неплоскостном строении высших циклов было высказано Заксе лишь в общей форме). После работ Мора^{8,9}, которые вскоре получили экспериментальное подтверждение, представление о неплоскостном строении и отсутствии напряжения у циклогексана и высших циклов стало общепринятым. Такое строение для шестичленного и семичленного колец было доказано работами Безекена по стереохимии циклических 1,2-диолов¹⁰, а также Хюккеля, получившего транс-декагидрофталил¹¹, возможность существования которого была предсказана Мором. После того как Ружичка доказал, что природные душистые вещества — мускон и цибетон — являются макроциклическими кетонами¹²⁻¹³, и осуществил синтез ряда подобных кетонов¹⁴, вопрос о возможности существования много-

* Иногда в отношении 6-членного и высших циклов используют термин «отрицательное напряжение».

ченных циклических соединений был решен окончательно. Макроциклические соединения оказались вполне устойчивыми¹⁵, хотя, как уже отмечалось ранее, по представлениям Байера, они должны быть примерно столь же напряженными, как трех- и четырехчленные циклы. Таким образом, отсутствие напряжения, а следовательно, неплоскостное строение для высших циклов стало несомненным. Многочленные циклические соединения по мере увеличения числа звеньев приближаются к пространственному виду линейной «двойной» нитеобразной макромолекулы, концы которой связаны «половиной» шестичленного или пятичленного кольца¹⁶.

Теория напряжения Байера с дополнениями Заксе — Мора позволила объяснить большой круг явлений, однако довольно скоро начали выявляться новые факты, которые нельзя было объяснить при помощи только этой теории.

В 1930 г. Штолль и Штолль-Комте опубликовали работу¹⁷, в которой рассматривали зависимость между величиной кольца и плотностью циклических углеводородов. Они обратили внимание на то обстоятельство, что углеводороды со средней величиной цикла имеют аномально высокую плотность, и что в то же время такие циклы по методу Ружички образуются с наихудшими выходами. Рассматривая модели циклических углеводородов, построенные из шаров (диаметр ван-дер-ваальсовой сферы для С был принят равным 1,55 Å, а для Н — 2,3 Å), авторы пришли к выводу, что в средних циклах происходит сжатие ван-дер-ваальсовых сфер атомов водорода. Несколько позднее Карозерс¹⁸ подробно развел идею о взаимодействии атомов, связанных с углеродной цепью (обычно атомов водорода), как источнике помех при циклизации и напряжения в уже образовавшемся цикле. Применявшиеся Штоллем эффективные объемы водорода явно завышены, так что представление о сжатии их нельзя считать обоснованным. Тем не менее, сама идея о взаимодействии непосредственно не связанных атомов, как причине напряжения, оказалась весьма плодотворной.

В циклической системе могут существовать два типа взаимодействия непосредственно не связанных атомов: 1) трансаннулярное (через цикл, т. е. 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-взаимодействие), 2) вицинальное, т. е. обусловленное заместителями, стоящими у соседних атомов цикла. Особенности в свойствах, зависящие от трансаннулярного эффекта, наиболее ярко проявляются в соединениях со средней величиной цикла (8—12-членных), что связано с особенностями геометрии этих соединений (подробнее см. далее и в обзоре¹⁹).

Здесь будут рассмотрены некоторые случаи взаимодействий второго типа, зависящих, главным образом, от объема заместителей, т. е. от чисто стерических факторов, подобных тем, которые обусловливают собой торможение вращения вокруг простых связей.

Разберем вкратце явление внутреннего вращения* в молекуле *n*-бутана вокруг простой С—С связи между вторым и третьим атомами углерода. В процессе такого вращения молекула бутана непрерывно видоизменяется, образуя бесчисленное множество конформаций**; из них мы выбираем 6 экстремальных. На кривой (рис. 1), показывающей зависимость потенциальной энергии от угла поворота, этим конформациям

* Внутреннее вращение молекул подробно рассмотрено в ряде обзорных статей^{20, 21} и монографий^{22, 23}, а также во втором томе пятого издания «Основных начал органической химии» А. Е. Чичибабина. Мы останавливаемся на этом вопросе для цельности изложения, а также для уточнения используемых нами терминов в связи с тем, что до сих пор, к сожалению, общепринятой терминологии в этой области не существует.

** Термин «конформация» обозначает такие различные расположения в пространстве атомов в простой классической органической структуре (конфигурации), которые образуются путем вращения или изгиба (но не разрыва) связей. Это определение, заимствованное из статьи Клейна²⁴, представляется нам вполне удовлетворительным. Чтобы избежать недоразумений, подчеркнем лишь, что можно говорить не только о конформации всей молекулы (например, формы «кресла» и «ванны» для циклогексана), но и о конформации части молекулы (обычно это связанные простой связью два атома главной цепи с их заместителями).

соответствуют энергетические максимумы (затененные формы) и минимумы (поворнутые формы).

Разница в энергиях между наиболее выгодной конформацией *г* и невыгодными конформациями *а* и *в* составляет, соответственно, 4 и $\sim 3,5$ ккал/моль (данные приблизительные²⁵). Что касается гош-конформации *б*, то она отличается от трансоидной конформации *г* всего на 0,8 ккал/моль²⁵. Стюда понятно, почему реальные молекулы *n*-бутана (и других *n*-алканов) существуют практически лишь в повернутых (трансоидной и гош-) конформациях.

Рассмотрение моделей циклических соединений, в частности циклоалканов, показывает, что только в случаях циклогексана и макроциклических соединений с большими циклами (более 12 атомов в цикле) имеется возможность построения молекул, не содержащих энергетически неблагоприятных затененных конформаций^{26, 27}. В плоских, как принималось классической стереохимией, четырех- и пятичленных циклах углеродная цепь должна быть построена из невыгодных цисоидных конформаций *а*. Именно этим и объясняют тот факт, что 4- и 5-членные циклы в действительности не являются плоскими. В молекуле циклогексана в форме «кресла» все шесть C—C связей находятся в благоприятных повернутых конформациях (атомы водорода у соседних углеродов не противостоят друг другу); в форме «ванны», напротив, две связи из шести находятся в невыгодной конформации *а*. Отсюда становится ясным, почему в циклогексане форма «кресла» преобладает над «ванной».

Семичленный и средние циклы энергетически менее выгодны, чем шестичленный. В молекуле циклогексана в форме «кресла» шесть C—H связей параллельны осям молекулы (аксиальные связи), что приводит к минимуму взаимодействие аксиальных водородных атомов; с увеличением числа атомов в цикле при сохранении зигзагообразной формы цепи, построенной из конформаций *б*, «квазиаксиальные» атомы водорода должны все более и более смещаться к центру цикла. Однако, как показывает рассмотрение моделей, построенных с учетом ковалентных и ван-дер-ваальсовых радиусов, например, моделей Стюарта, лишь в случае больших циклов (13 звеньев и более) внутреннее пространство достаточно для того, чтобы в нем свободно могли разместиться водородные атомы и полиметиленовая цепь не содержала энергетически невыгодных затененных конформаций. Именно поэтому молекулы соединений с большими циклами напоминают соответствующие ациклические молекулы, на что уже указывалось выше. В средних циклах внутреннее пространство недостаточно, чтобы вместить все квазиаксиальные атомы водорода при сохранении наиболее выгодной конформации цепи. Результатом этого может быть либо сжатие ван-дер-ваальсовых радиусов водорода при сохранении зигзагообразной формы цепи, построенной из гош-конформаций, либо изменение формы цепи с появлением в ней невыгодных затененных конформаций *в*. В настоящее время трудно сказать, какая из этих возможностей осуществляется. Весьма вероятно, что одновременно могут иметь место оба явления. В дальнейшем для простоты изложения мы ограничимся рассмотрением конфор-

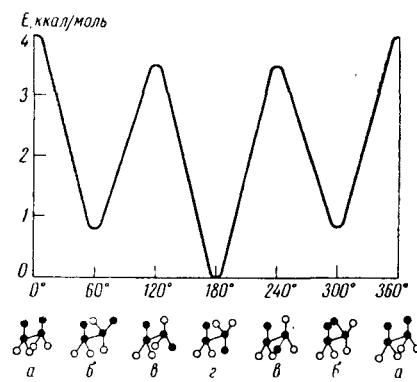


Рис. 1. Изменение потенциальной энергии при внутреннем вращении молекулы *n*-бутана: *а*—цисоидная конформация, *б*—поворнутая склоненная, или гош-конформация; *в*—затененная склоненная конформация; *г*—трансоидная конформация

мации цепи как основной причины особенностей* в химических и физических свойствах средних циклов. Следует лишь заметить, что независимо от сжатия ван-дер-ваальсовых радиусов сближение квазиаксиальных водородных атомов должно усиливать их взаимодействие и тем самым повышать содержание энергии в молекуле. Следовательно, можно сказать, что оба фактора (взаимодействие квазиаксиальных

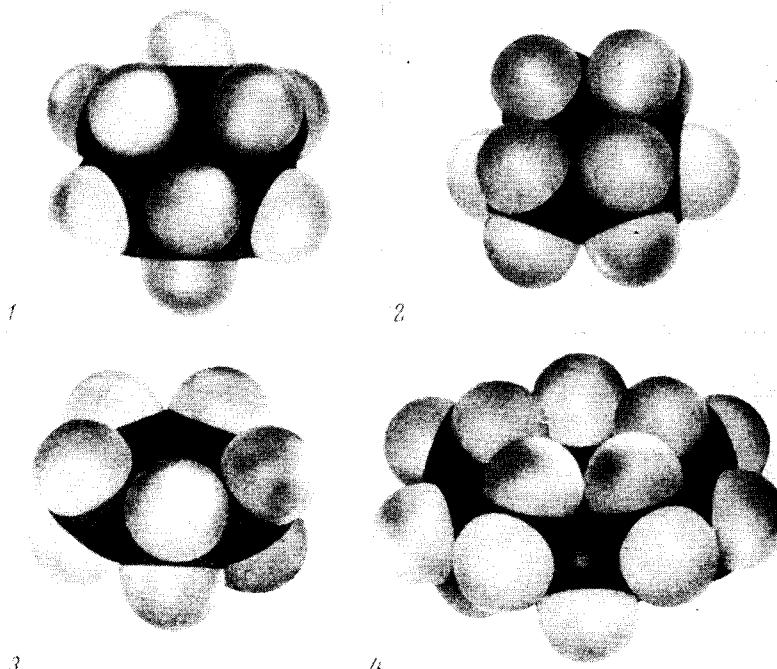


Рис. 2. 1 — Циклогексан в форме «кресла», 6 аксиальных С—Н связей параллельны осям молекулы, 6 экваториальных водородных атомов расположены по периферии, цепь построена из повернутых гош-конформаций (б, на рис. 1); 2 — циклогексан в форме «ванны», цепь содержит 4 гош-конформации и 2 затененных цисоидных конформации (а, на рис. 1); 3 — цикlopентан (плоская модель), все 10 атомов водорода обращены наружу, цепь построена из затененных цисоидных конформаций (а, на рис. 1); 4 — циклодекан (атомы углерода лежат в разных плоскостях), часть из 20 атомов водорода сконцентрирована внутри кольца, цепь содержит затененные скошенные конформации (в, на рис. 1)

атомов водорода, т. е. трансаннулярное взаимодействие, с одной стороны, и неблагоприятные конформации цепи, иначе говоря, вицинальное 1,2-взаимодействие — с другой) являются причиной повышенного содержания энергии в средних циклах; другими словами, «неклассического», конформационного напряжения^{26, 28 **}. Сказанное выше хорошо иллюстрируется сопоставлением стюартовских моделей циклопентана, циклогексана и циклодекана (см. рис. 2).

* В частности, неблагоприятные конформации приводят к уменьшению молекулярного объема, что проявляется в повышении плотности и понижении молекулярной рефракции в области средних циклов. Эти явления особенно подробно и четко исследованы для жидкых при обычной температуре ацетатов циклоалканолов²⁷.

** Конформационное напряжение иногда называют питцеровским, так как именно Питцер впервые сопоставил²⁹ в таком разрезе молекулы циклопентана и циклогексана. Но существу мы сталкиваемся здесь с одним из случаев проявления стерических затруднений, и поэтому питцеровское напряжение можно рассматривать и в представлениях, относимых к этой последней области.

Таким образом, данные последних лет позволяют утверждать, что наряду с классическим ангулярным, или байеровским напряжением («прирост энергии соединения, который обусловлен деформацией оптимальных валентных углов»³⁰) в циклических системах обнаруживается и так называемое конформационное напряжение («часть энергии соединения, связанная с наличием энергетически невыгодной конформации»³⁰). Следует иметь в виду, что в реальной молекуле оба вида напряжения существуют, как правило, одновременно и находятся в состоянии тесной взаимозависимости. Так, молекула циклопентана, по классическим представлениям, почти ненапряженная, оказывается неплоской из-за конформационного напряжения, а неплоскостное строение, в свою очередь, приводит к возникновению (точнее, к усилению) ангулярного напряжения.

Если полагать, что энергия напряжения молекулы ($U_{\text{напр.}}$) равна сумме энергии деформации валентных углов ($U_{\text{угл.}}$)³¹ и энергии отталкивания валентно не связанных атомов ($U_{\text{отталк.}}$)³¹, то можно сказать, что в напряженных молекулах ни один из членов правой части уравнения

$$U_{\text{напр.}} = U_{\text{угл.}} + U_{\text{отталк.}}$$

не равен нулю. При этом очевидно, что реальная молекула существует преимущественно в такой конформации, которой соответствует минимум энергии напряжения. Физические и химические методы, при помощи которых может быть обнаружено напряжение циклов, дают нам представление лишь о суммарном напряжении циклической системы. Можно только предполагать, что в малых циклах большую роль играет байеровское ангулярное напряжение, а в 5-членных и средних циклах — конформационное.

1. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИКЛИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ КАК МЕРА НАПРЯЖЕНИЯ

Напряжение циклов часто обнаруживается путем изучения некоторых физических свойств. Ценный материал дает определение термодинамических величин, в частности энталпии и энтропии, важную роль играет также непосредственное определение геометрии молекул, например, при помощи электронографии. Особенно наглядно напряжение циклических систем проявляется при точном измерении теплот их сгорания (см. табл. 1).

Наиболее полно и с применением разнообразных методов исследованы циклопентан и циклогексан. Поэтому мы и начнем свое изложение с этих двух циклоалканов.

Циклогексан, как было показано методом дифракции электронов⁴¹, существует при обычных условиях в форме «кресла», в которой углеродная цепь построена из гош-конформаций β ; она является поэтому более выгодной по сравнению с «ванной»*. Значения энтропии и теплоемкости (при постоянном объеме), а также частоты инфракрасных и Раман-спектров, рассчитанные для модели «кресла» (группа симметрии D_{3d}), хорошо совпадают с экспериментальными величинами⁴². Об отсутствии напряжения в молекуле циклогексана свидетельствует и теплота сгорания (см. табл. 1), которая в расчете на одну CH_2 -группу не отличается от таковой для ациклических предельных углеводородов. При рассмотрении различных свойств циклических систем, связанных с их напряжением, циклогексановые производные используются для сравнения как заведомо ненапряженные соединения.

* «Ванна» принадлежит к семейству так называемых легко изменяющихся (Flexible) конформаций циклогексана, в которое входит и скрученная (skewed), или полуторационная форма, обсуждаемая в некоторых недавно вышедших работах (см. 186, 187 и приведенную там литературу).

ТАБЛИЦА 1
Теплоты сгорания циклопарафинов

Углеводород, число атомов в цикле (<i>n</i>)	— ΔH_c (ж)	$\frac{— \Delta H_c}{n}$ (ж)	+ $\Delta H_{\text{исп.}}$	— ΔH_c (г)	$\frac{— \Delta H_c}{n}$ (г)	Δ_n	$n \cdot \Delta_n$	Ссылки на литературу
Циклопропан, <i>n</i> =3	—	—	—	499,85±0,13	166,6	9,2	27,6	32
Циклобутан, <i>n</i> =4	1650,22±0,10	162,5	5,56	655,78±0,16	163,9	6,5	26,0	33, 34
Циклопентан, <i>n</i> =5	786,67±0,15	157,3	6,91	793,58±0,17	158,7	1,3	6,5	34, 35, 36
Циклогексан, <i>n</i> =6	936,58±0,17	156,1	8,01	944,69±0,17	157,4	0	0	34, 35, 36
Циклогептан, <i>n</i> =7	1098,9±0,15	157,0	9,42	1108,3±0,27	158,3	0,9	6,3	34, 35
Циклооктан, <i>n</i> =8	1258,6±0,22	157,3	10,68	1269,3±0,35	158,6	1,2	9,6	34, 35
Циклононан, <i>n</i> =9	1417,7±0,22	157,5	11,88	1429,5±0,39	158,8	1,4	12,6	34
Циклодекан, <i>n</i> =10				158,6		1,2	12,4	37
Циклоундекан, <i>n</i> =11				158,4		1,0	10,8	37
Циклододекан, <i>n</i> =12				157,8		0,3	3,4	37
Циклотридекан, <i>n</i> =13				157,7		0,4	4,6	37
Циклотетрадекан, <i>n</i> =14				157,4		0,04	0,6	37
Циклопентадекан, <i>n</i> =15				157,5		0,1	1,8	37
Циклогексадекан, <i>n</i> =16				157,5		0,1	1,8	57

П р и м е ч а н и е: — ΔH_c (ж) и — ΔH_c (г) суть теплоты сгорания, соответственно, в жидком и газообразном состояниях при 25° и постоянном давлении в ккал/моль. В качестве продуктов горения приняты газообразная углекислота и жидккая вода. + $\Delta H_{\text{исп.}}$ — теплота испарения; $\frac{— \Delta H_c}{n}$ (ж) и $\frac{— \Delta H_c}{n}$ (г) — теплоты сгорания, приходящиеся на одну CH_2 -группу; для *n*-алканов они равны, соответственно, 156,26 и 157,44 ккал/моль³⁸.

Δ_n — разница между теплотой сгорания (в газообразном состоянии) на одну CH_2 -группу для данного углеводорода и ненапряженного циклогексана. $n \cdot \Delta_n$ — так называемая «напряженность», т. е. разность теплот сгорания — экспериментальной и вычисленной по аддитивной схеме, принимая инкремент на CH_2 -группу равным 157,4 ккал/моль.

Старые и, по-видимому, недостаточно точные данные по теплотам сгорания высших циклоалканов при постоянном объеме^{39,40} в таблице не отражены. Однако, если вычислить по ним теплоты сгорания при постоянном давлении, в ряде случаев (*n*=10,15, а также 17) получается хорошее совпадение с новыми данными.

В рамках данной статьи мы ограничимся в отношении стереохимии циклогексана сказанным выше; более подробные сведения по стереохимии циклогексана можно найти в многочисленных обзорах (см., например, сборник статей⁴³).

Циклопентан, как уже указывалось выше, в течение долгого времени считался ненапряженным. Однако около 20 лет назад появились данные, которые повлекли за собой пересмотр этого вопроса.

Результаты измерения теплот гидрирования циклопентена и циклогексена^{44, 45} оказались, на первый взгляд, противоречивыми. Можно было полагать, что переход от напряженной системы циклопентена к ненапряженной системе циклопентана должен сопровождаться выделением большего количества энергии, чем переход от ненапряженного циклогексена, имеющего неплоскостное строение (см. о структуре циклогексена более поздние данные⁴⁶), к заведомо ненапряженному циклогексану. Однако в действительности теплота гидрирования для циклопентена оказалась примерно на 1,7 ккал/моль ниже, чем для циклогексена. Объяснение этому факту было найдено в том⁴⁷, что циклопентан не является ненапряженным. Повышенное содержание энергии в нем было отнесено за счет взаимодействия непосредственно не связанных атомов водорода, находящихся в плоской молекуле циклопентана во взаимно заслоненном положении (конформация *a*, рис. 1 и 2). Избыток энергии в циклопентане по сравнению с циклогексаном Кон, Кистяковский и Смит⁴⁷ оценивали примерно в 2,75 ккал на каждую С—С связь; если принять данные Добена и Питцера²⁵, то упомянутая величина может быть увеличена примерно вдвое. Это изменение энергии должно отразиться на теплотах сгорания, что в действительности и наблюдается (см. табл. 1), но оно значительно меньше указанных для плоской модели величин (1,3 ккал на CH_2 -группу, что, естественно, выражает собой и избыток энергии на С—С связь).

Важные данные по рассматриваемому здесь вопросу были получены Астоном с сотрудниками^{48, 49}, которые сравнили значение энтропии циклопентана, найденное ими из термохимических измерений, со значениями, рассчитанными для различных моделей циклопентана: планарной (группа симметрии D_{5h}), непланарной с одним атомом вне плоскости (C_s) и непланарной с двумя атомами вне плоскости (C_2). Наилучшее совпадение с опытными данными наблюдалось в случае второй модели. Непланарность молекулы циклопентана авторы объяснили взаимным отталкиванием атомов водорода. Заключение о вероятном неплоскостном строении молекулы циклопентана было сделано также и на основании изучения спектров комбинационного рассеяния света⁵⁰.

После того как Питцер с сотрудниками^{29, 51} обобщили данные по дифракции электронов, инфракрасным* и Раман-спектрам и термоди-

* Частота максимума инфракрасного поглощения карбонильной группы в 5-членных циклических кетонах и лактонах заметно превышает таковую для соответствующих 6-членных соединений. Это явление обычно объясняют тем, что в напряженном 5-членном цикле из-за уменьшения валентного угла ССС карбонильной группы изменяется характер гибридизации валентных орбит, что и приводит к изменению положения максимума поглощения С=О группы⁵². В недавно опубликованной работе⁵³ Холл и Збинден попытались показать, что указанное изменение частоты максимума поглощения зависит только от изменения в характере гибридизации, так как повышенным значением частоты максимума поглощения обладают и такие 5-членные соединения, которые, по мнению авторов цитируемой работы, являются ненапряженными; иными словами спектральные данные не могут свидетельствовать о напряжении. В этой связи следует указать, что нелогично рассматривать изолированно два тесно связанных фактора, какими являются изменение характера гибридизации и уменьшение валентного угла по сравнению с оптимальной величиной (120°), т. е. ангулярное напряжение. Что касается выводов Холла о ненапряженности некоторых 5-членных соединений, то они ошибочны, так как основаны только на неспособности этих соединений к полимеризации. Как будет показано далее, прямой зависимости между напряжением цикла и его способностью к полимеризации не существует.

намическим функциям циклопентана, представление о неплоскостном строении его стало общепринятым. Место максимального отклонения от плоскости (для этого явления в английской литературе принят термин «crickering»), составляющего 0,3 Å, по мнению Питцера, не остается постоянным, а перемещается по 5 углам циклопентана. Подобное перемещение называют псевдовращением*.

Можно считать теперь твердо установленным, благодаря точным измерениям теплот гидрирования (см. табл. 1), что соединения с семичленным циклом и со средней величиной цикла (8—12) являются напряженными. Подобные же данные для макроциклических углеводородов с большимициклами ясно свидетельствуют об их ненапряженности.

Дополнительные данные о наличии конформационного напряжения у соединений с 7-членным

и средними циклами были получены при определении теплот гидрирования циклоолефинов в газовой фазе, экстраполированных к 25° (для циклогептена и *цис*-циклооктена) ⁴⁷ и в жидкой фазе при 25° (для циклогептена ⁵⁴, а также *цис*- и *транс*-изомеров циклооктена, циклононена и циклодекена ⁵⁵). Все *цис*-циклоолефина, начиная с циклогексена, как и получающиеся при их гидрировании циклопарафины, являются ненапряженными в байеровском понимании явления напряжения с поправками Заксе — Мора. Поэтому с точки зрения классической стереохимии следовало бы ожидать, что теплоты гидрирования *цис*-циклоолефинов должны быть одинаковыми с теплотами гидрирования *цис*-алкенов с нормальной цепью

ТАБЛИЦА 2
Теплоты гидрирования *цис*-циклоолефинов

Соединение	ΔH гидр. (25°, ккал/моль)
Циклогексен	27,10 ± 0,08
Циклогептен	25,85 ± 0,09
<i>Цис</i> -циклооктен	22,98 ± 0,10
<i>Цис</i> -циклонен	23,62 ± 0,07
<i>Цис</i> -циклогептен	20,67 ± 0,08

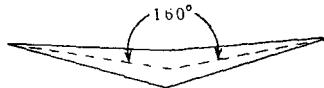
углеродных атомов. Однако такое предположение оправдывается только в случае циклогексена, теплота гидрирования которого (28,59 ккал/моль ⁴⁷) практически совпадает с теплотой гидрирования *цис*-бутена-2 (28,57 ккал/моль ⁵⁶), а также с усредненным значением теплоты гидрирования *цис*-олефинов с нормальной цепью углеродных атомов (28,40 ± 0,50 ккал/моль ⁵⁷) **. Что же касается циклогептана и других высших *цис*-циклоалканов, то теплоты их гидрирования ниже, чем у циклогексена, что свидетельствует о повышенном, по сравнению с циклогексеном и алкенами, содержании энергии в молекулах циклопарафинов со средней величиной цикла, т. е. об их неклассическом напряжении ⁵⁵ (см. аналогичное рассуждение для случая циклопентана). В табл. 2 сведены данные по теплотам гидрирования *цис*-циклоолефинов при 25° в уксуснокислом растворе в присутствии окиси платины ^{54, 55}.

Представления о напряжении малых циклов за последние годы получили новое развитие. В частности, исследование структуры молекулы циклобутана методом дифракции электронов ⁵⁸ показало, что четырехчленный цикл не является вполне плоским, а представляет собой либо

* Позднее на основании спектральных исследований высказывались сомнения в необходимости привлекать представление о псевдовращении для объяснения различных свойств циклопентана. Однако новые термодинамические данные свидетельствуют о правильности первоначальной концепции псевдовращения (см. недавно опубликованную работу ¹⁸⁸ и цитированную в ней литературу).

** Следует отметить, что две первые величины получены в одинаковых условиях эксперимента (газовая фаза, 82°), а последняя дана для 25°. Тем не менее, она может быть использована для сравнения, так как изменение теплоты гидрирования с температурой меньше, чем допустимое отклонение рассчитанной величины от экспериментальной (0,5 ккал/моль).

диэдр с углом порядка 160° (симметрия D_{2d}), либо недостаточно жесткий плоский цикл (симметрия D_{4h}) с большими амплитудами отклонения от плоскости.



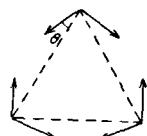
Такая структура циклобутана была подтверждена сравнением значения энтропии, определенного на основе экспериментальных теплоемкостей и теплот перехода, с энтропией, рассчитанной статистически, исходя из планарной модели⁵⁹. Обнаруженное расхождение было отнесено за счет непланарности молекулы циклобутана (см. выше аналогичное рассуждение для циклопентана).

То обстоятельство, что длина связи C—C в молекуле циклобутана (1,56 Å) несколько увеличена по сравнению со средней длиной C—C связи, было интерпретировано⁵⁸ как результат взаимного отталкивания несвязанных углеродных атомов (через цикл). Можно показать, что неплоскостное строение должно иметь результатом повышение байеровского напряжения, что, видимо, компенсируется уменьшением конформационного напряжения.

Строение циклопропана неоднократно изучалось различными методами. Повышенную реакционную способность его, в частности, легкую изомеризацию в олефины, пытались объяснить не просто высокой напряженностью трехчленного кольца, но особенностями химической связи в циклопропановых соединениях.

Уолш⁶⁰ предложил для циклопропана формулу $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, но она не получила признания. Как электронографические данные⁶¹, так и сравнение значений энтропии, найденных из термических измерений и полученных статистическим методом⁶², приводят к выводу о равнозначности всех связей в циклопропане и о том, что атомы углерода лежат в вершинах равностороннего треугольника. Колебательные частоты, рассчитанные, исходя из такой модели⁶³, хорошо совпадают с наблюдаемыми.

Интересные взгляды на характер химической связи в циклопропане были высказаны Колсоном и Моффитом⁶⁴. Эти авторы исходили из того, что при гибридизации валентных электронов должно соблюдаться условие ортогональности, т. е. угол между гибридизованными орбитами не может быть меньше 90° . Поскольку в циклопропане этот угол должен быть равен 60° , указанные исследователи предложили особую систему изогнутых валентностей («banana» bonds). При этом расчет показал, что наиболее выгодным углом (0) отклонения орбит от прямой,



соединяющей углеродные атомы, является угол 22° , т. е. угол между направлениями валентных орбит должен быть равен $2 \times 22 + 60 = 104^\circ$. Такое представление о необычной гибридизации, по существу являющееся модернизированным выражением байеровской теории напряжения, позволяет качественно объяснить высокую реакционную способность циклопропановых соединений в процессах, связанных с раскрытием кольца, а также наблюдающееся в циклопропане сокращение C—C связи (1,53 Å⁶¹ вместо обычных 1,54 Å).

Дяткина и Сыркин⁶⁵ сделали предположение, что в циклопропане и подобных соединениях осуществляются так называемые трехцентровые орбиты. Весьма близкие взгляды ранее высказывал Уолш⁶⁶. Такое предположение позволяет объяснить как легкость размыкания трехчленного кольца, так и факты сопряжения циклопропильной группы с двойной связью.

В последнее время была предложена новая теория связей в циклопропане и циклобутане с использованием неортогональных орбит⁶⁷, показавшая возможность существования такого типа гибридизации, при котором угол между орбитами остается равным 60°. Таким образом, вопрос об особом характере связи в молекуле циклопропана пока еще нельзя считать решенным.

ТАБЛИЦА 3
Теплоты сгорания тиацикланов

Число атомов в цикле <i>n</i>	Теплота сгорания —Δ <i>H</i> _c (г), ккал/моль		Напряженность, ккал/моль	
	цикланов (см. табл. 1)	тиацикланов (по данным ⁶⁸)	цикланов (см. табл. 1)	тиацикланов (см. примечание)
	499,8	344,4	27,6	19,6
4	655,8	502,0	26,0	19,8
5	793,6	643,0	6,5	3,4
6	944,6	797,0	0	0
7	1108,3	958,5	6,3	3,9

Приложение. Величины теплот сгорания тиацикланов даны для случая обжигания в качестве продуктов CO₂ (г), H₂O (ж) и S (ромбич.). Значения напряженности тиацикланов по сравнению с тиацлогексаном, напряженность которого принимается равной нулю, могут быть выражены как разность между наблюдаемой теплотой сгорания и гипотетической теплотой сгорания того же цикла без напряжения:

—Δ*H*_c изб. = —Δ*H*_c_n + Δ*H*_c₆ + (n-6) Δ*H*_c_{CH₂},
где —Δ*H*_c изб. — напряженность; —Δ*H*_c_n — теплота сгорания соединения с *n*-членным циклом; —Δ*H*_c₆ — теплота сгорания соединения с 6-членным циклом; —Δ*H*_c_{CH₂} — нормальный инкремент CH₂-группы в цицлогексане и *n*-алканах, равный 157,4 ккал/моль (о расчете напряженности см. ⁷³).

Сказанное выше о циклоалканах может быть, в основных чертах, перенесено на простейшие гетероциклические соединения. Особенность здесь состоит в том, что напряженность гетероциклического соединения, во всяком случае, содержащего в цикле кислород или серу, меньше, чем напряженность циклоалкана с той же величиной кольца. Это хорошо можно видеть на примере тиацикланов, для которых имеются достаточно полные данные по теплотам сгорания^{68, 69, 70} (см. табл. 3). Меньшая напряженность тиацикланов по сравнению с таковой соответствующих углеводородов объясняется тем, что двухвалентный атом серы лишен заместителей, и, таким образом, число взаимодействующих непосредственно не связанных атомов уменьшается³⁴. Уменьшением конформационного напряжения вследствие замены в цикле CH₂-группы двухвалентным гетероатомом можно объяснить и то обстоятельство, что четырехчленный цикл trimетиленсульфида является, по-видимому, плоским⁷¹ (симметрия C_{2v}). Пятичленный цикл и в случае тиацикланов остается непланарным, но, в отличие от циклопентана, в молекуле тиофана затруднено «псевдовращение», т. е. перемещение места наибольшего отклонения от плоскости по атомам цикла⁷².

Данные по теплотам сгорания простейших кислородсодержащих гетероциклов представлены в табл. 4 и не требуют особых пояснений.

К сожалению, мы не располагаем калориметрическими величинами для триметиленоксида, но, насколько можно судить по микроволновым⁷⁵ и колебательным спектрам⁷⁶, четырехчленный кислородсодержащий цикл, подобно своему сернистому аналогу, имеет плоскую структуру.

Что касается теплот сгорания насыщенных азотсодержащих гетероциклов, то, насколько нам известно, сравнительно недавно таковая была определена только для этиленимина⁷⁷*; кроме того, имеются старые данные по теплотам сгорания пиперидина⁷⁸. Считая пиперидин ненапряженным и принимая $-\Delta H_c$ (г) этиленимина и пиперидина равными, соответственно, 384,9 и 834,1 ккал/моль, можно оценить напряженность этиленимина примерно в 23 ккал/моль — величину, мало отличающуюся от таковых для других трехчленных циклов (см. табл. 3 и 4).

ТАБЛИЦА 4

Теплоты сгорания оксацикланов

Число атомов в цикле	Теплота сгорания $-\Delta H_c$ (г), ккал/моль	Напряженность, ккал/моль	Ссылки на литературу
3	312,6	26,2	74
5	605,8	4,6	73
6	758,6	0	73



Рис. 3. Конформации молекулы бутадиена: а — трансоидная; б — цисоидная

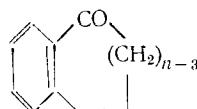
В своеобразной форме проявляется конформационное напряжение в циклических соединениях с сопряженной системой двойных связей. Известно, что энергетически наиболее выгодна такая конформация сопряженной системы, при которой все ее части находятся в одной плоскости и расположены относительно простых связей трансоидно, например, для бутадиена такой конформацией будет изображенная на рис. 3,а. Цисоидная конформация сопряженных диенов менее выгодна, что отчетливо проявляется в ультрафиолетовых спектрах (интенсивность максимумов поглощения для них примерно вдвое ниже, чем для диенов с трансоидным расположением).

В циклических соединениях копланарность диеновой системы возможна далеко не во всех случаях. Некопланарность приводит к повышению содержания энергии и к ослаблению, а при значительных межплоскостных углах и к полному исчезновению свойств сопряженной системы. Такую разновидность конформационного напряжения называют «стериическими препятствиями делокализации валентных электронов»²⁸ или «стериическими препятствиями мезомерии»⁷⁹. Она хорошо обнаруживается при помощи ультрафиолетовых спектров поглощения, а также проявляется в ряде химических свойств. Так, например, коэффициент поглощения для *цис-цис*-циклоалкадиенов-1,3 последовательно

* После того, как эта статья была направлена в печать, появились данные по теплотам сгорания пирролидина¹⁸⁹: $-\Delta H_c$ (ж) = $673,80 \pm 0,1$ ккал/моль; $\Delta H_{исп}$ = $8,98 \pm 0,015$ ккал/моль, следовательно, $-\Delta H_c$ (г) = $682,8 \pm 0,1$ ккал/моль, что хорошо согласуется с имеющимися данными для 3- и 6-членных насыщенных азотсодержащих циклов.

уменьшается от циклооксацидена к циклооктадиену⁸⁰. В случае же *цис-цис*-циклогекадиена-1,3⁸¹ сопряжение двойных связей вообще не проявляется — ультрафиолетовый спектр не содержит максимума в области 215—230 мк, характерного для сопряженных диенов. Интересно отметить, что ни *цис-цис*-циклогекадиен-1,3⁸¹, ни даже *цис-цис*-циклооктадиен-1,3⁸² не дают аддуктов с малеиновым ангидридом.

Аналогичные эффекты наблюдались в ряду 1,2-бензоциклен-1-онов-3^{83, 84}, 1,2-бензлактамов⁸⁵ и других подобных конденсированных соединений⁷⁹. Так, для 1,2-бензоциклен-1-онов-3



отмечено падение интенсивности максимума поглощения при 240—250 мк, характерного для жирноароматических кетонов, по мере увеличения цикла от 5- до 10-членного. Это явление объясняется растущим с увеличением цикла отклонением карбонильной группы от плоскости бензольного кольца.

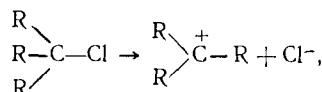
2. ТИПЫ НАПРЯЖЕНИЯ. ВЛИЯНИЕ НАПРЯЖЕНИЯ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Уже давно было известно, что напряжение циклов существенно влияет на реакционную способность органических соединений. Например, соединения с трех- и четырехчленными циклами, в отличие от своих высших циклических гомологов, очень легко вступают в различные реакции, сопровождающиеся раскрытием цикла. Это и понятно, так как такие реакции идут с выделением тепла (например, свободные энергии изомеризации циклопропана и циклобутана в олефины равны, соответственно, —9,99 и —11,73 ккал/моль⁵⁹, тогда как для цикlopентана эта величина равна +5,04 ккал/моль⁵⁹).

Существуют, однако, гораздо более тонкие различия в реакционной способности циклических соединений, которые обнаруживаются в реакциях замещения, не связанных с раскрытием кольца. Например, реакции нуклеофильного замещения протекают с большим трудом в случае трех-, четырех- и шестичленных циклов и значительно легче — для пяти- и семичленных циклов. Такие различия, на первый взгляд, совершенно необъяснимы. Ни полярный, ни стерический эффект в его обычном понимании («пространственные затруднения») не могут служить для объяснения подобных особенностей в реакционной способности циклических соединений.

Очень интересные и своеобразные взгляды развивает в последние годы Браун^{86, 87}, который полагает, что стерические факторы могут не только затруднять протекание реакций, но и облегчать его (steric assistance)*.

Это положение находит свое отражение в интерпретации результатов изучения циклических систем (см. ниже); здесь оно может быть иллюстрировано некоторыми данными из работы Брауна и Флетчера⁸⁸, посвященной исследованию влияния структуры третичных алифатических хлоридов на способность их к гидролизу. Согласно представлениям указанных исследователей, эта реакция, протекающая по карбониевому механизму



* Следует отметить, что подобное представление не ново и было в свое время развито, в частности, на примере гексафенилэтановых производных.

облегчается благодаря уменьшению напряжения в процессе превращения исходной напряженной молекулы в плоский, лишенный напряжения ион. Как известно, легкую гидролизуемость третичных галогенидов объясняют либо общим индукционным эффектом трех алкильных групп, облегчающим ионизацию, либо явлением стабилизации карбониевого иона благодаря гиперконъюгации. Однако при рассмотрении серий $(\text{CH}_3)_{3-x}(\text{C}_2\text{H}_5)_x\text{CCl}$ и $(\text{CH}_3)_{3-x}(\text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7)_x\text{CCl}$ не наблюдается закономерной зависимости, которую можно было бы ожидать, пользуясь такого рода соображениями. В то время как в первой серии увеличение скорости гидролиза, обусловленное введением одной этильной группы, происходит также и при введении второй и третьей C_2H_5 -групп, во второй серии замена одной CH_3 -группы изопропильной группой приводит к уменьшению скорости, а второй и третьей — к увеличению скорости гидролиза. Какова бы ни была природа эффекта, вызванного первой изопропильной группой, он по своему характеру должен был бы сохраняться при введении второй и третьей групп. По мнению Брауна и Флетчера⁸⁶, единственное простое объяснение влияния накопления изопропильных групп на скорость гидролиза — это стерический эффект. Две такие группы приводят к «стягиванию» у реакционного центра, которое облегчает ионизацию.

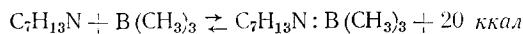
На основе большого экспериментального материала, относящегося в основном к ациклическим соединениям, Браун вначале ввел представление о двух типах (*F*- и *B*-) стерических напряжений, проявляющихся при исследовании реакционной способности химических соединений. Одно из них, так называемое *F*-напряжение, «есть увеличение стерического напряжения благодаря пространственной интерференции групп, соединенных с двумя атомами, которое проявляется при образовании связи между этими атомами»⁸⁶. Обычно оно обнаруживается в случаях, когда продукт взаимодействия двух молекул содержит вблизи атомов, осуществляющих связь между этими молекулами, объемистые заместители.

Иллюстрируем сказанное примерами, взятыми из работ Брауна⁸⁶. Сила основности пиридиновых оснований растет в ряду:

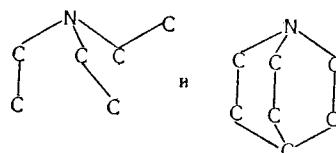


слева направо благодаря, как считает автор, индукционному эффекту метильных групп. Тот же порядок основности обнаруживается при изучении теплоты реакции с протонной кислотой (метансульфокислотой). Однако в случае аprotонных кислот, например, трифтогида бора, имеющих, естественно, больший объем, чем протон, способность к образованию солеобразного соединения увеличивается в обратном порядке. Это можно объяснить действующими между заместителями в ядре и атомами фтора силами отталкивания. Интересно отметить, что особенно объемистый триметилбор вообще не реагирует с 2,6-лутидином, а также с 2-трит-бутилпиридином.

Другой пример: триэтиламин и хинукидлин — основания примерно равной силы (по отношению к протону), однако их молекулярные соединения с триметилбором существенно отличаются по стабильности:



т. е. второе является более устойчивым. Эти отличия в стабильности зависят от различий в пространственных отношениях заместителей в этих двух основаниях:

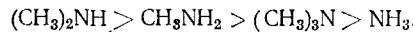


Именно, в первом три этильные группы способны вращаться вокруг $\text{C}-\text{N}$ -связей; благодаря этому при взаимодействии их с CH_3 -группами триметилбора могут возникнуть силы отталкивания. Во втором осно-

вании заместители у азота фиксированы, вследствие чего такого рода стерическое взаимодействие здесь становится невозможным.

Таким образом, *F*-напряжение проявляется в силе, препятствующей образованию продукта присоединения или стремящейся отделить две части уже образавшегося аддукта; оно действует не внутри молекулы, а в «промежуточной» плоскости (in front) двух компонентов молекулы и было поэтому названо *F*-напряжением. Для этого типа напряжения характерна его зависимость от объема обоих компонентов.

Понятие *F*-напряжения Браун противопоставляет представление о *B*-напряжении, относящееся, однако, к ациклическим системам. Тем не менее полезно его себе уяснить, так как оно связано с другими, ниже обсуждаемыми взглядами этого исследователя. Рассмотрим пример, приведенный в работе Брауна с сотрудниками⁸⁹. Как известно, по силе основности метиламины располагаются в ряд:



Продукты присоединения триметилбора к этим соединениям по своей устойчивости, характеризуемой упругостью их паров, также соответствуют приведенной последовательности. Отсюда авторы приходят к выводу, что сродство указанных оснований к $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ в общем идентично их сродству к протону, т. е. что относительная основность их не зависит от природы кислотного компонента и, следовательно, от его стерической характеристики. Таким образом, степень устойчивости рассматриваемых продуктов присоединения должна быть поставлена, по мнению Брауна, в связь со стерическими отношениями тех групп, которые присоединены к атому азота. Угол между связями четырехвалентного азота равен тетраэдрическому углу, между тем как в аминах он несколько превышает последний. Переход в оневое состояние связан здесь, по Брауну, с уменьшением угла. Это и является причиной возникновения напряжения, названного авторами «*B*-напряжением»*. Оно локализовано позади (отсюда символ *B* от слова back) реакционного центра, в данном случае атома азота и, как уже указано, не зависит от стерической природы второго компонента. По существу, *B*-напряжение обусловлено деформацией валентных углов и взаимодействием непосредственно связанных атомов, т. е. теми же причинами, которые лежат в основе всего явления напряжения.

При изучении реакционной способности циклических соединений Брауном было введено понятие о так называемом *I*-напряжении (от internal — внутренний)^{93, 94}. Концепция *I*-напряжения позволяет объяснить многие особенности химического поведения циклических соединений и систематизировать большой и разнообразный материал.

Чтобы сделать более ясным смысл, вкладываемый Брауном в понятие «*I*-напряжение», мы приведем данные из работы⁹³, в которой рассмотрены свойства продуктов присоединения триметилбора к некоторым органическим основаниям, и ход интерпретации авторами этих данных. В табл. 5 показаны результаты определения степени термической диссоциации, характеризующие устойчивость этих соединений. Меньшая устойчивость комплекса триметилбора с дигтиламином по сравнению с аналогичным комплексом диметиламина, по мнению авторов, может быть объяснена большим объемом этильных групп. Увеличение стабильности при переходе от указанных продуктов присоединения к комплексу триметилбора с пиперидином, проявляющееся в падении константы скорости и росте теплоты диссоциации, связано с тем, что метиленовые группы молекулы пиперидина не могут вращаться и прийти во взаимодействие с CH_3 -группами триметилбора. Сравнение данных для соединений последнего с пиперидином и пирролидином по-

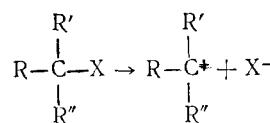
* В литературе имеется сравнительно мало данных, касающихся величин валентного угла атома азота в аминах, к тому же они недостаточно точны и нередко противоречивы. Например, для угла CNC в диметиламине приводятся две величины⁹⁰: $108^\circ \pm 4^\circ$ и $111^\circ \pm 3^\circ$. Можно в связи с этим утверждать, что найденное отклонение валентного угла от тетраэдрического в случае метиламинов не превышает ошибки определения. Поэтому вполне обоснованным представляется мнение о том, что у метиламинов *B*-напряжение незначительно и что его влиянием нельзя объяснить отмеченные аномалии^{91, 92}. В то же время в случае высокоразвитенных третичных аминов *B*-напряжение может оказывать существенное влияние на реакционную способность; это, впрочем, до сих пор экспериментально не подтверждено.

казывает, что во втором случае мы имеем более стойкий продукт. Учитывая то обстоятельство, что в водных растворах пиперидин и пирролидин являются основаниями одинаковой силы, можно прийти к заключению, что в этих двух случаях также проявляется *F*-напряжение. Для пирролидина величина его меньше по той причине, что здесь две метиленовые группы «оттянуты назад» от молекулы $B(CH_3)_3$ больше, чем в случае пиперидина; иными словами, вследствие меньшего стерического эффекта двух CH_2 -групп в пирролидине. Еще более стойкое соединение представляет собой комплекс триметилбора с триметиленимином, что, как и в приведенных примерах, можно объяснить геометрией кольца. Однако в этилениминтриметилборе наблюдается внезапное падение стабильности. Это свидетельствует о том, что в трехчленном кольце оперирует еще один эффект, доминирующий над *F*-напряжением. Соотношение стабильностей упомянутых продуктов присоединения к циклическим основаниям выражается рядом $6 < 5 < 4 \gg 3$. Термоплота диссоциации триметиленимин-триметилбора примерно на 5 ккал больше, чем этиленимин-триметилбора. *F*-напряжение должно быть меньше у этиленимина. Следовательно, эти 5 ккал должны быть отнесены к иному виду дестабилизации. Авторы цитируемой работы считают, что дестабилизация этиленимиин-триметилбора обусловлена так называемым внутренним напряжением кольца. Причины возникновения его они усматривают в изменении валентного угла при преобразовании свободного циклического имина в соединение с четырехвалентным атомом азота. Для такого атома наиболее стабильным будет тетраэдрическое расположение валентностей. Таким образом, напряжение в этиленимиин-триметилборе измеряется величиной $109^{\circ}28' - 60^{\circ}$, что превышает напряжение для свободного этиленимина, которое авторы, исходя из квантово-механической картины атома азота, оценивают в $90 - 60^{\circ}$. Из всего сказанного становится ясным определение:

«*I*-напряжение есть увеличение внутреннего напряжения циклической структуры благодаря нарушениям валентных углов и конформаций, которые сопровождают изменение координационного числа атома цикла в процессе реакции»⁸⁶.

Приведем теперь для иллюстрации несколько примеров из области карбоциклических соединений.

Мономолекулярная реакция нуклеофильного замещения (*S_N1*) проходит через стадию образования карбониевого иона:

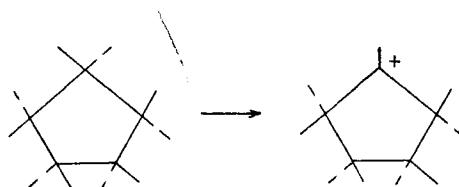


Таким образом имеет место изменение координационного числа углерода с 4 до 3. Какое же влияние на напряжение циклического соединения окажет такое изменение координационного числа, если оно произойдет у атома, стоящего в цикле? Атому с координационным числом 4 соответствует тетраэдрическая симметрия с оптимальным валентным углом $109^{\circ}28'$; при координационном числе 3 наиболее выгодна плоская симметрия с валентным углом 120° . В малых циклах (трех- и

ТАБЛИЦА 5
Термическая диссоциация комплексов аминов с триметилбором

Основание	$\Delta H_{\text{дисс.}}$	$K_{\text{дисс. комплекса с триметилбором при } 100^{\circ}}$
Диметиламин	19,26	0,0214
Диэтиламин	16,31	1,22
Этиленимин	17,59	0,0284
Триметиленимин	22,48	0,000322
Пирролидин	20,43	0,00350
Пиперидин	19,65	0,0210

четырехчленных), где основную роль играет байеровское напряжение, такое изменение валентного угла должно привести к увеличению напряжения. Действительно, если при оптимальном угле $109^{\circ}28'$ изменение валентного угла в трехчленном цикле составляет $109^{\circ}28' - 60^{\circ} = 49^{\circ}28'$, то при угле 120° это изменение будет больше, а именно, $120^{\circ} - 60^{\circ} = 60^{\circ}$. В 5-, 7-членных и средних циклах основным источником напряжения является взаимодействие непосредственно не связанных атомов. Например, идеализированная плоская структура циклопентана содержит 5 невыгодных затененных конформаций, или, по терминологии Брауна, в таком цикле имеется 10 взаимодействий, обусловленных противостоянием связей C—H (bond oppositions), что и вызывает напряжение пятичленного кольца. При удалении одного атома водорода число связей C—H становится равным 9, а «число взаимодействий» между соседними взаимно затененными атомами водорода — 6, следствием чего является значительное уменьшение конформационного напряжения.



Что касается шестичленного цикла, то, по мнению Брауна, изменение координационного числа с 4 до 3 в этом случае несколько затруднено, так как оно приводит к менее симметрической системе, в которой появляются противостоящие связи.

Обратный процесс, т. е. увеличение координационного числа с 3 до 4, например, присоединением по C=O-группе в случае шестичленного и малых циклов облегчен, так как он связан с уменьшением напряжения, а в 5-, 7-членных и средних циклах — затруднен.

Вполне естественно предположить, что если изменение координационного числа происходит на стадии, определяющей скорость реакции, то связанные с ним изменения во внутреннем напряжении цикла будут сказываться на кинетике реакции.

Действительно, имеется большое число примеров, когда соотношение скоростей реакций для различных циклов хорошо согласуется с предсказаниями теории I-напряжения. Это относится не только к реакциям присоединения по карбонильной группе и S_N1 , но и к радикальным реакциям, а также к реакциям типа S_N2 .

В случае радикальных реакций рассуждения, приведенные для реакций S_N1 , остаются в силе. Что касается реакций S_N2 , то здесь переходное состояние имеет координационное число 5.

Для малых циклов влияние изменения координационного числа с 4 до 5 остается тем же, что и при изменении координационного числа с 4 до 3, так как три группы, не участвующие в процессе замещения, располагаются в одной плоскости с центральным атомом, а величина валентного угла составляет 120° . Для циклов, в которых определяющим является конформационное напряжение, картина может несколько искажаться из-за взаимодействия пятого аддэнда с непосредственно не связанными атомами, т. е. ускорение реакции по сравнению с шестичленным циклом значительно меньше, чем при реакции S_N1 .

Таким образом, в зависимости от типа реакции можно предположить различное влияние величины цикла на скорость реакции⁸⁶ (см. табл. 6).

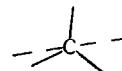


ТАБЛИЦА 6

Тип реакции	Циклы							
	малые		обычные		средние		большие	
	3-	4-	5-	6-	7-	от 8- до 12-	13-членные и выше	
S_N1 , S_N2 и свободно-радикальные Присоединение по карбонильной группе	очень медленно очень быстро	медленно быстро	быстро медленно	медленно быстро	быстро медленно	быстро медленно	средняя скорость средняя скорость	

Перейдем теперь к рассмотрению некоторых примеров, иллюстрирующих влияние *I*-напряжения на скорость реакций. Уже давно известно, что многие реакции нуклеофильного замещения протекают медленно с циклопропильными, циклобутильными и циклогексильными производными и значительно быстрее — с производными других циклов. Так, в 1891 г. Густавсоном⁹⁵ было обнаружено, что взаимодействие хлорциклогексана со спиртовым раствором едкого калия протекает с большим трудом; по определению Густавсона, реакционная способность хлорциклогексана в этой реакции даже ниже, чем в случае 1-хлорпропена-1, содержащего винильный атом хлора. Примерно в то же время Перкин⁹⁶ указал на низкую скорость взаимодействия хлорциклогексана с йодистым калием. Хлорциклогексан также проявляет аномально низкую активность при реакции с йодистым калием⁹⁷; константа скорости этой реакции более чем в 150 раз ниже, чем в случае изопропилхлорида, взятого как пример вторичных алифатических хлоридов. Значительно медленнее, чем вторичные алифатические галогениды, реагируют циклогексилгалогениды с пиридином и пиридином⁹⁸. Сравнение реакционной способности циклопентил-, циклогексил- и циклогептилбромидов с различными основаниями⁹⁹ показало, что циклогексилбромид имеет самую низкую активность в этих реакциях, а циклопентилбромид — самую высокую.

Кинетика реакции S_N1 для различных циклов была подробно изучена в случаях сольволиза (в уксусной кислоте) 1-хлор-1-метилциклоалканов (табл. 7) и циклоалкил-*p*-толуолсульфонатов (табл. 8).

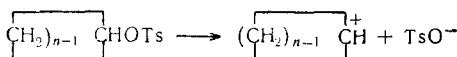
Кинетика реакции S_N2 изучена на сравнительно малом числе примеров. В литературе имеются данные по взаимодействию циклических бромидов с йодистым калием в ацетоне^{101, 104, 105} и обмену йода в циклических йодидах на меченный йод¹⁰⁶ (см. табл. 9 и 10) *.

* После того как настоящая статья была сдана в печать, появилась новая работа¹⁰⁰, существенно дополняющая имеющиеся данные по кинетике реакций S_N2 для циклических соединений и подтверждающая сделанные ранее выводы о реакционной способности соединений с различной величиной цикла в реакциях такого типа.

ТАБЛИЦА 7

(по данным ¹⁰⁰)		
<i>n</i>	<i>k</i> ₁ (час ⁻¹) при 25°	Относительная скорость
4	0,00224	0,211
5	1,32	124
6	0,0106	1,00
7	1,15	108
8	3,03	286
9	0,465	43,9
10	0,188	17,7
11	0,127	12,0
13	0,0302	2,85
15	0,0192	1,81
17	0,0201	1,90
(CH ₃) ₃ CCl	0,0302	2,85

ТАБЛИЦА 8



<i>n</i>	Относительная скорость при 70°	Ссылки на литературу
3	2·10 ⁻⁵ (при 60°)	101
4	11,3	102
5	14,0	102
6	1,00*	102
7	25,3	102
8	191	102
9	172	102
10	380	103
11	48,9	102
12	3,25	102
13	3,50	102
14	1,32	102
15	2,19	102
17	2,17	102
20	1,80	103

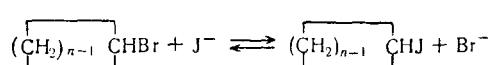
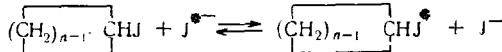


ТАБЛИЦА 9

<i>n</i>	$k_2 \cdot 10^5 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ (при 25°)	Ссылка на литературу
3	Реакция не идет даже при 100°	101
4	0,00980	104
5	2,08	104
6	0,0129	104
7	1,27	104
8	0,69	105

ТАБЛИЦА 10

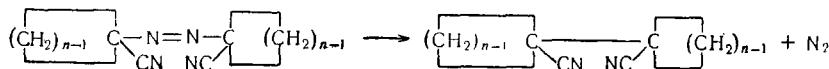
(по данным¹⁰⁶)

<i>n</i>	5	6	7	8	15
$k_2 \cdot 10^5 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ (при 25°)	0,88	0,0084	1,2	0,28	0,099

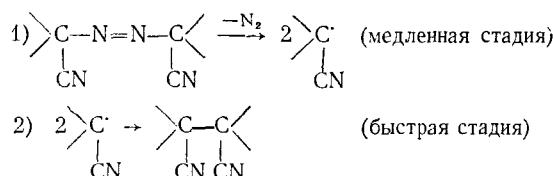
* $k_1 = 2,37 \cdot 10^{-5}$ (сек.⁻¹);
для $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{CHOTs}$
определенна относительная скорость 1,33.

Радикальные реакции циклических соединений, связанные с изменением координационного числа атома, входящего в цикл, изучены пока еще сравнительно мало. Однако имеющиеся данные, видимо, не противоречат концепции *I*-напряжения. Так, изучение кинетики отрыва водорода при помощи метильного радикала от молекул цикланов^{107, 108} показало, что активность изменяется в зависимости от величины цикла в порядке $\text{C}_5 > \text{C}_6 > \text{C}_4 \gg \text{C}_3$.

Очень интересные данные были получены Овербергером с сотрудниками при изучении кинетики разложения азодинитрилов, содержащих циклические группировки¹⁰⁹:



Как было показано ранее¹¹⁰, это радикальная реакция первого порядка:



Легко видеть, что медленная стадия, определяющая скорость реакции, связана с изменением координационного числа углеродного атома от 4 до 3. Нет ничего удивительного, что скорость этой реакции существенно зависит от величины цикла. Полученные результаты¹⁰⁹ хорошо согласуются с концепцией *I*-напряжения (см. табл. 11 и кривую рис. 4).

Особенно важно то обстоятельство, что скорость разложения азодинитрилов, как было показано специальными опытами¹¹¹, не зависит от

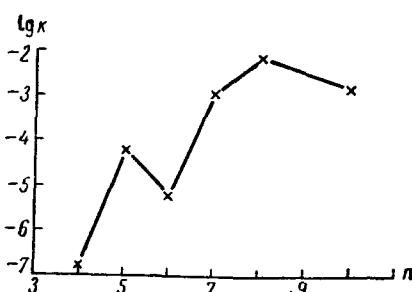


Рис. 4. Зависимость скорости разложения азодинитрилов от величины цикла (n)

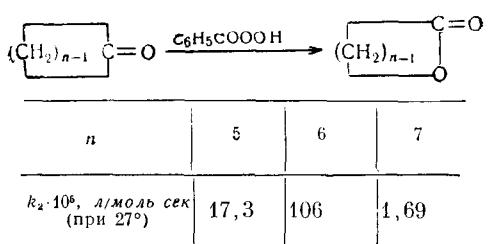
ТАБЛИЦА 11
Кинетика разложения азодинитрилов¹⁰⁹

n	$k_1 \cdot 10^4$ сек ⁻¹ (при 80°)	$\Delta E_{\text{акт.}}$, ккал/моль
4	0,00173	32,1 ± 1,0
5	0,726	33,8 ± 0,9
6	0,063	35,4 ± 0,6
7	12,22	27,5 ± 0,9
8	83,5	25,9 ± 0,9
10	18,42	28,0 ± 0,7

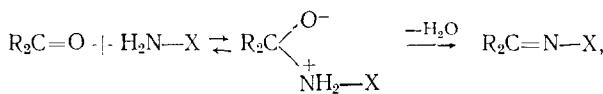
растворителя. Таким образом, влияние растворителя, которое может в очень большой степени изменять скорость реакции, в данном случае не

имеет значения. Как полагает Овербергер, скорость распада азодинитрилов является точной мерой различий в напряжении циклов¹⁰⁹.

Реакции, связанные с присоединением по карбонильной группе, протекают для различных циклов с заметно отличающейся скоростью. Например, образование фенилгидразонов¹¹², оксимов¹¹³, семикарбазонов¹¹⁴, которое можно представить как присоединение по карбонильной группе с последующим отщеплением воды по схеме:

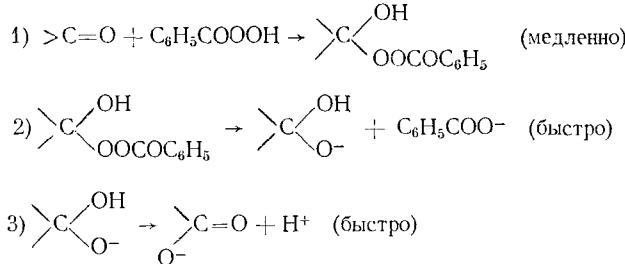


нов¹¹², оксимов¹¹³, семикарбазонов¹¹⁴, которое можно представить как присоединение по карбонильной группе с последующим отщеплением воды по схеме:



а также образование бисульфитных производных¹¹³ протекает с максимальной скоростью в случае циклогексанона, медленнее — для циклопентанона и еще медленнее в случае циклогептанона. Тот же порядок изменения реакционной способности, т. е. $\text{C}_6 > \text{C}_5 > \text{C}_7$ обнаружен и в случае реакции надбензойной кислоты с циклоалканонами¹¹⁵ (см. табл. 12).

Процесс этот протекает в соответствии со схемой:



Таким образом, и в этом случае присоединение по карбонильной группе идет с максимальной скоростью для циклогексанона.

Естественно, если рассматривать обратную реакцию (диссоциацию с образованием карбонильной группы), порядок изменится на противоположный. Например, константы диссоциации полукутателей циклических кетонов¹¹⁶ явно свидетельствуют о том, что полукутатели циклобутанона

ТАБЛИЦА 13

$(\text{CH}_2)_{n-1}$		$\text{C} \begin{cases} \text{OH} \\ \text{OCH}_3 \end{cases} \rightleftharpoons (\text{CH}_2)_{n-1} \text{C}=\text{O} + \text{CH}_3\text{OH}$				
n		4	5	6	7	8
k дисс. (при 25°)		1,11	15,4	2,16	53,5	268

и циклогексанона гораздо устойчивее, чем аналогичные производные других циклических кетонов, а также и алифатических кетонов (табл. 13).

Отметим, что константа диссоциации полукутателя ди-*n*-пропилкетона, определенная в цитированной работе,

равна 89,0. Укажем также, что циклопропанон вообще не известен в свободном состоянии, а лишь в виде гидрата и полукутата; попытка получения его семикарбазона приводит к разрыву трехчленного цикла¹¹⁷.

Наиболее подробно изучено присоединение по карбонильной группе водорода (гидрирование боргидридом натрия¹¹⁸, см. табл. 14) и синильной кислоты (константы диссоциации циангидринов¹¹⁹, см. табл. 15).

ТАБЛИЦА 14

n	$k \cdot 10^4$, л/моль·сек (при 0°)	$\Delta E_{\text{акт.}}$, ккал/моль
4	264	8,6
5	7,01	9,8
6	161	5,8
7	1,02	10,2
8	0,0781	11,9
9	0,0316	12,2
10	0,0132	13,1
11	0,0235	12,0
12	0,182	11,3
13	0,194	11,8
15	0,420	11,5
17	0,593	10,7
ди- <i>n</i> -гексилкетон	0,454	11,5

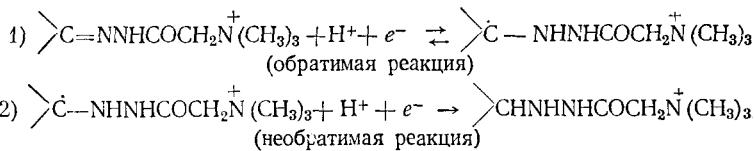
ТАБЛИЦА 15

n	$K_{\text{дисс.}} \cdot 10^2$, (при 22— 23°)	ΔZ , ккал/ моль
5	2,1	-2,4
6	0,1	-4,2
7	13	-1,3
8	86	-0,1
9	170	+0,3
10*	112	+0,1
11	31	-0,7
12	26	-0,8
13	6	-1,7
14	41	-1,4
15	9	-1,5
16	42	-1,3
17	10	-1,4
19	7	-1,6
ди- <i>n</i> -октилкетон	7	-1,6

Последние данные особенно интересны, так как они относятся к равновесию и, следовательно, характеризуют относительную устойчивость компонентов. Как видим, в области средних циклов более устойчивы кетоформы, что находится в согласии с представлением об *I*-напряжении.

Результаты, согласующиеся с концепцией *I*-напряжения, получены и для полярографического восстановления продуктов взаимодействия реактива Жирара-Т с циклическими кетонами¹²⁰ (см. рис. 5). Механизм этой реакции может быть представлен схемой:

* Константа диссоциации циангидрина циклодеканона очень велика. Точное ее значение не могло быть определено, так как равновесная смесь практически не содержит циангидрина.

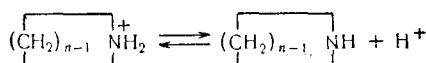


В данном случае величина потенциала полуволны (т. е. энергия, потребная для восстановления, а следовательно, изменения координационного числа углерода от 3 к 4) минимальна для 6-членного цикла и максимальна для средних циклов.

Говоря об *I*-напряжении, нельзя упустить из виду, что оно является лишь одним из факторов, определяющих относительные скорости реакций циклических соединений. Отмечая это, Браун¹⁰⁰ указывал, что значительную и иногда преобладающую роль могут играть такие факторы, как *F*-напряжение, сольватация, влияние соседних групп и т. д. Точный учет всех этих факторов весьма затруднителен, поэтому не приходится удивляться тому обстоятельству, что зависимость реакционной способности от величины цикла для различных реакций и различных типов циклических соединений имеет неодинаковый характер.

Например, скорость сольволиза 1-хлор-1-метилциклогексана в уксусной кислоте¹⁰⁰ значительно меньше, чем скорость сольволиза 5-членного 1-хлор-1-метилцикlopентана и меньше скорости сольволиза 6-членного цикла; в то же время в случае сольволиза хлорциклоалканов в 50% этаноле¹⁰¹ реакция для 4-членного цикла идет втрое быстрее, чем для 5-членного, и в 40 раз быстрее, чем для 6-членного циклов.

Зависимость основности циклических иминов, определяемой по константам равновесия:



для $6 \leq n \leq 20$ (см.¹²¹) может быть объяснена с точки зрения *I*-напряжения довольно просто. Максимум основности в этом ряду имеет пиперидин, что соответствует большей устойчивости тетраэдрического атома азота в 6-членном цикле по сравнению с другими; средним циклам соответствует минимум основности, т. е. относительно большая устойчивость азота с координационным числом 3.

В то же время если рассмотреть константы основности циклических иминов с $3 \leq n \leq 6$ ¹²², то окажется, что они близки для $n=4,5,6$, а для этиленимина эта константа аномально низка (см. табл. 16).

Браун сделал попытку объяснить различия в основности иминов (при реакции с trimетилбором, см. табл. 5)⁹⁵ конкурирующим влиянием *I*- и *F*-напряжений. Сирлес и др.¹²² считают, что эти отличия определяются характером распределения электронной плотности в молекулах циклических иминов. По всей видимости, в этом случае важ-

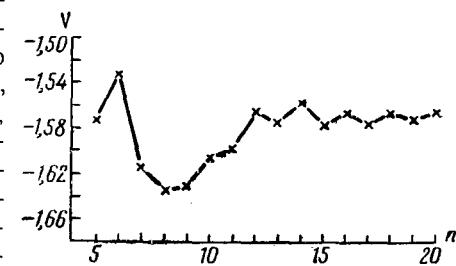


Рис. 5. Зависимость потенциала полуволны (V) для полярографического восстановления продуктов взаимодействия циклических кетонов с реагентом Жи-пара-Т от величины цикла (n)

ТАБЛИЦА 16

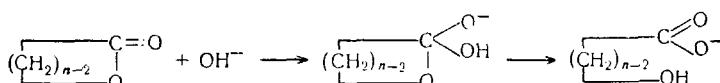
Константы основности циклических иминов

n	Константа основности $k_b \cdot 10^4$ (25°)
3	0,011
4	20
5	18
6	16,6

ную роль играют как стерические, так и полярные факторы. Существенное значение стерических факторов видно хотя бы из того, что зависимость от величины цикла основности, определенной по константам диссоциации комплексов с триметилбором, отличается от таковой в случае присоединения протона.

В некоторых случаях влияние полярных факторов может быть учтено. Например, данные по скоростям щелочного гидролиза лактонов^{123, 124} (см. табл. 17) явно распадаются на две группы. Лактоны с величиной цикла до 8 членов имеют относительно высокие скорости гидролиза. Лактоны с 10—16-членными циклами гидролизуются со скоростями в сотни раз меньшими. Объяснение этому явлению было найдено в том, что

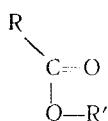
ТАБЛИЦА 17



(гидролиз NaOH в водно-диоксановой среде
по данным¹²⁴)

n	$k_2 \cdot 10^4$ л/моль·сек при 0°	Дипольный момент в бен- золе, D	Т. кип. при 10—11 мм, °C
4	350 000 (при 20°) ¹²³	3,8	51
5	1 480	4,09	79—80
6	55000	4,22	97—98
7	2 550	4,45	104—106
8	3 530	3,70	80—82
9	116	2,25	72—73
10	0,22	2,01	86—87
11	0,55	1,88	100
12	3,3	1,86	116
13	6,0	1,86	130
14	3,0	1,86	143
16	6,5	1,86	169
<i>n</i> -бутиловый эфир капро- новой кисло- ты	8,4	1,79	83°

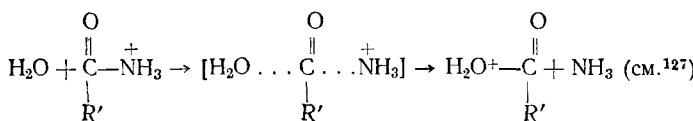
сложноЭфирная группировка имеет различную конформацию в зависимости от величины цикла^{79, 124}. В обычных циклах энергетически наиболее выгодная плоскостная трансойдная конформация, присущая сложным эфирам:



не может существовать, так как ее возникновение связано со значительными деформациями валентных углов. Цисойдная же конформация сложноЭфирной группы имеет по сравнению с трансойдной избыток свободной энергии, который может быть оценен примерно в 3,6 ккал/моль. Отсюда становится понятной повышенная реакционная способность лактонов с обычными циклами по сравнению с алифатическими сложными эфирами. В лактонах со средними и большими циклами уже может существовать трансойдная конформация сложноЭфирной группы; по скорости гидролиза они стоят близко к ациклическим сложным эфирам. Сравнение величин дипольных моментов, а также температур кипения лакто-

нов показывает, что переход от цисоидной конформации к трансоидной происходит между 8- и 9-членными циклами. При этом 8-членный лактон представляет собой в основном *цис*-форму с небольшой примесью *транс*-формы, а 9-членный лактон, наоборот, является смесью с значительным преобладанием *транс*-формы. Отметим вместе с тем, что зависимость скорости гидролиза от величины цикла для цисоидных лактонов подтверждает концепцию *I*-напряжения (максимум для 6-членного и малых циклов).

Скорость щелочного гидролиза 5-, 6- и 7-членных лактамов находится в следующей зависимости от величины цикла¹²⁵: 6 > 5 > 7, что может быть объяснено с точки зрения *I*-напряжения по аналогии со щелочным гидролизом лактонов. Сходные результаты были получены¹²⁶ при изучении кинетики кислотного гидролиза лактамов с величиной цикла от 5 до 8 членов. В этом случае скорости гидролиза для 8-, 5-, 7-, 6-членных лактамов относятся, соответственно, как 1,1 : 2,1 : 4,75 : 17,5. Учитывая, что кислотный гидролиз амидов проходит через присоединение протона по атому азота (быстрая стадия), а медленная стадия, определяющая скорость реакции, состоит в образовании реакционного комплекса, в котором координационное число карбонильного углерода равно 4,

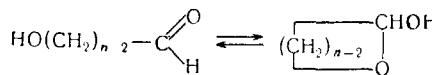


наблюдающееся соотношение скоростей можно объяснить с точки зрения *I*-напряжения.

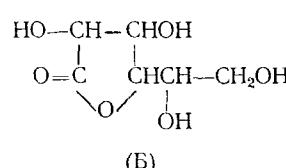
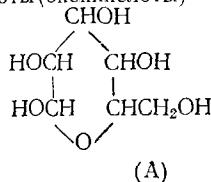
Концепция *I*-напряжения возникла в результате анализа большого материала по реакционной способности различных циклических систем. Естественно, что особенно подробные данные такого рода имеются для 5- и 6-членных циклов. Рассмотрение этих данных привело Брауна к дополнительному обобщению¹²⁸, касающемуся относительной устойчивости 5- и 6-членных циклов. «Экзо-двойные связи в 5-членном цикле менее реакционноспособны и более стабильны, чем соответствующие экзо-двойные связи в 6-членном цикле. Реакции, которые включают образование или сохранение экзо-двойной связи в 5-членном циклическом производном, будут более предпочтительны по сравнению с соответствующими реакциями, которые включают образование или сохранение экзо-двойной связи в 6-членном циклическом производном. Реакции, которые включают потерю экзо-двойной связи, будут более предпочтительны в 6-членном по сравнению с соответствующим 5-членным циклическим производным»¹²⁹.

Такой вывод, очевидно, подтверждается приведенными выше данными по активности циклических кетонов при получении производных по кетогруппе.

Интересны сравнительные данные по раскрытию кольца в 5- и 6-членных гетероциклах с семициклической двойной связью и в насыщенных соединениях. Выше уже отмечалось, что 5-членные лактоны более устойчивы к гидролизу по сравнению с 6-членными. В то же время внутренние циклические полуацеталы ω -оксиальдегидов с 6-членным циклом более устойчивы, чем пятичленные¹³⁰; в равновесной смеси:



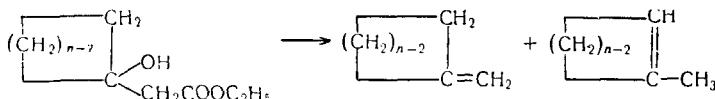
при $n = 5$ содержится 11,4%, а при $n = 6$ —6,1% свободного альдегида. Таким образом, при отсутствии семициклической двойной связи более устойчив 6-членный цикл, а при ее наличии — 5-членный. Именно этим Браун объясняет тот факт, что сахара (оксиальдегиды) образуют преимущественно 6-членные пиранозные циклы (А), а сахарные кислоты (оксикислоты) — пятичленные лактоны (Б):



Нельзя, однако, делать вывод, что соединения с семициклической двойной связью, имеющие 5-членный цикл, вообще более устойчивы, чем их изомеры с эндоциклической

двойной связью, а для 6-членных циклов — наоборот, экзо-формы всегда менее устойчивы, чем эндо-формы*.

Надо отметить, что рассмотренное обобщение даже в его наиболее строгой форме оправдывается, видимо, не во всех случаях. Так, получающаяся при нагревании эфиров циклоалканолуксусных кислот¹³³:



смесь олефинов содержит в случае 5-членного цикла не больше экзо-изомера по сравнению с 6-членным циклом, как это должно быть по Брауну, а меньше (соответственно, 39% при $n=5$ и 62% при $n=6$). Изомеризация экзо-циклических изомеров в эндо-циклические идет в обоих случаях с примерно одинаковой легкостью.

Изучение теплот гидрирования экзо- и эндо-циклических олефинов¹³⁴ (см. табл. 18) показало, что относительно большей стабильностью обладают экзо-формы с 6-, а не с 5-членным циклом. Как видно из табл. 18, различие в теплотах гидрирования экзо- и эндо-изомеров, обусловленное большим содержанием энергии в экзо-форме (или, что то же, ее меньшей стабильностью), всегда больше для 5-членных циклов, чем для 6-членных, что явно противоречит взглядам Брауна.

ТАБЛИЦА 18
Теплоты гидрирования экзо- и эндо-изомеров

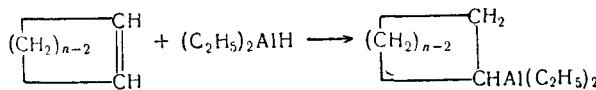
Олефин экзо-/эндо-	$\text{CH}_2=\text{$	$\text{CH}_2=\text{$	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{$	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{$
	$\text{CH}_3-\text{$	$\text{CH}_3-\text{$	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{$	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{$
$\Delta H_{\text{гидр.}}$	—26,9	—27,8	—24,9	—26,3
(ккал/моль) при 25°	—23,0	—25,4	—23,6	—25,1

Следует иметь в виду, что не все реакции, идущие с изменением координационного числа, укладываются в схему *I*-напряжения. Важную роль играет, видимо, механизм реакции, который, однако, далеко не всегда ясен. Мы видели, что присоединение по карбонильной группе идет в соответствии с предсказаниями, основанными на концепции *I*-напряжения. Казалось бы, что реакции, связанные с присоединением различных реагентов по двойной $\text{C}=\text{C}$ связи, также должны идти с большей скоростью для шестичленного, чем для других циклов (по крайней мере, для свободных от байеровского напряжения *цис*-циклоолефинов). На деле наблюдается как раз обратное положение. Если рассматривать константы скоростей присоединения диэтилалюминий-гидрида к *цис*-циклоолефинам¹³⁵ (табл. 19), то оказывается, что с

* Подобные неправильные толкования взглядов Брауна неоднократно встречались в литературе (см., например, ¹³¹), что во многом объясняется нечеткостью формулировок и недостаточно критическим отбором материала в статье Брауна с сотрудниками¹²⁸, обобщающей свойства 5- и 6-членных циклов. В основных работах, посвященных *I*-напряжению, Браун рассматривает кинетические данные в неразрывной связи с механизмом реакции, что позволило ему создать весьма стройную систему взглядов. Напротив, в обсуждаемой работе¹²⁸ приводится большое количество фактов, относящихся к различным классам соединений и характеризующих относительную стабильность 5- и 6-членных циклов, без детального обсуждения механизма соответствующих реакций. Нет ничего удивительного, что такой односторонний подход приводит иногда к противоречиям. Например, Браун¹²⁸ указывает на способность δ -валеролактона к полимеризации и на отсутствие подобного свойства у γ -бутиrolактона как на факт, подтверждающий относительно большую стабильность пятичленных циклов с семициклической двойной связью по сравнению с шестичленными. Казалось бы, подобные соотношения должны иметь место и в случае лактамов. В действительности же, α -пирролидон полимеризуется значительно легче, чем α -пиперидон¹³². Процессы полимеризации протекают весьма сложно, и без глубокого изучения их механизма нельзя делать сколько-нибудь обоснованных широких обобщений, касающихся различных классов химических соединений.

минимальной скоростью эта реакция идет в случае 6-, 10- и 11-членного циклов.

ТАБЛИЦА 19



<i>n</i>	4	5	6	7	8	9	10	11
$k_1 \cdot 10^4$ (мин. ⁻¹) при 78°	180	35	4	65	80	25	3	5

Та же зависимость сохраняется и для присоединения к *цис*-циклоолефинам гексахлорцикlopентадиена¹³⁵ (табл. 20); в этой реакции циклоолефин играет роль диенофилла.

Подобные соотношения наблюдаются и в случае присоединения к *цис*-циклоолефинам азотокислого серебра¹³⁶. Если повышенную реакционную способность циклобутена и цикlopентена можно объяснить байеровским напряжением, то причина активности *цис*-циклоолефинов с 7—9 атомами в цикле остается неясной.

ТАБЛИЦА 20
Присоединение к *цис*-циклоолефинам
гексахлорцикlopентадиена

<i>n</i>	5	6	7	8	9	10
$k_1 \cdot 10^4$ (мин. ⁻¹) при 78°	90	4	120	300	60	3,7

Для систематизации разнообразных превращений циклических соединений и при учете иных факторов (как стерических, так и полярных) позволяют успешно объяснить некоторые особенности химического поведения различных циклических соединений.

3. ОБРАЗОВАНИЕ И РАСКРЫТИЕ ЦИКЛА, ИХ СВЯЗЬ С НАПРЯЖЕНИЕМ*

Как известно, со временем возникновения теории Байера укоренилось представление о наличии непосредственной связи между способностью к образованию и раскрытию циклов, с одной стороны, и их напряжением — с другой. Предполагалось, что вероятность образования цикла из ациклических соединений и стабильность его в реакциях, сопровождающихся раскрытием кольца, тем меньше, чем больше напряжение цикла. Следует в этой связи отметить, что к моменту создания теории напряжения макроциклические соединения были совершенно неизвестны, а немногие полученные к тому времени соединения с 3-, 4- и 7-членными циклами казались исключениями, лишь подтверждающими общее правило о малой склонности к образованию и нестабильности таких циклов. Однако развитие химии алициклических соединений уже к концу прошлого — началу нынешнего столетия выявило недостаточность этих представлений.

Успехи в области синтеза 3- и 4-членных циклов (здесь особенно следует отметить работы Г. Г. Густавсона и В. Перкина мл.) и работы В. В. Марковникова в области семичленных циклов сделали эти соединения доступными, а исследования Н. Я. Демьянова по изомеризации циклов показали, что между циклами различной величины нет непроходимой «пропасти». Несмотря на то, что еще не были известны

* Образование циклов в условиях парофазного гетерогенного катализа выходит за рамки данной статьи и требует особого рассмотрения.

большие циклы, возникли сомнения в возможности существования байеровского «отрицательного напряжения» у всех циклов с числом атомов более пяти ввиду обнаруженной достаточной устойчивости 7-членных циклов.

Ранее было уже отмечено, что 7-членным и средним циклам, свободным, по Заксе и Мору, от ангуллярного напряжения, как и 5-членным циклам, присуще конформационное напряжение, которое приводит к повышению содержания энергии (см. табл. 1). Естественно было бы предположить, что конформационное напряжение, как и ангуллярное, должно определенным образом влиять на стабильность циклов в различных химических реакциях. Однако так как для разрыва C—C связи требуется весьма энергичное воздействие на молекулу, то небольшие различия в стабильности можно и не обнаружить. В то же время в ряду гетероциклических соединений раскрытие цикла обычно идет значительно легче, и зависимость легкости раскрытия кольца от его величины проявляется яснее. Нужно иметь в виду, что симбатного изменения легкости раскрытия цикла с его напряжением можно ожидать лишь в том случае, когда стадия, на которой происходит раскрытие цикла, является самой медленной. В общем же случае данные о стабильности циклов, основанные на изучении скорости их раскрытия, вовсе не свидетельствуют о большем или меньшем напряжении цикла. Например, гидролиз 6-членных лактонов и лактамов; как было уже отмечено, идет значительно легче, чем для 5- и 7-членных. Однако было бы неправильно в этой связи утверждать, что 6-членные циклы являются более напряженными, чем 5- и 7-членные. Наблюдавшаяся зависимость скорости гидролиза от величины цикла может быть объяснена на основе представлений об *I*-напряжении, поскольку на стадии, определяющей скорость реакции, имеет место изменение координационного числа атома, входящего в цикл, а последующее раскрытие цикла протекает быстрее. В некоторых случаях, по-видимому, существует прямая зависимость между стабильностью циклов и их напряжением. Это наблюдалось, например, при изучении термической диссоциации циклических полиметиленмочевин¹³⁷ и стабильности циклических дисульфидов¹³⁸. В общем случае нет оснований говорить о наличии параллелизма между стабильностью циклов и их напряжением. Характер зависимости между этими двумя факторами в каждом конкретном случае определяется механизмом реакции.

Что касается связи между тенденцией к образованию и напряжением циклов, то и здесь отсутствует закономерная связь, наличие которой предполагал Байер. Еще Мор⁸, говоря о ненапряженных моделях высших циклов, сделал попытку объяснить причину трудной доступности этих ненапряженных циклов (в то время соединения с более чем 8-членными циклами не были известны). Для образования цикла из ациклического соединения последнее должно принять форму, удобную для циклизации, т. е. такую, в которой реагирующие группы будут сближены. Чем длиннее цепь алифатического соединения, тем больше разнообразных форм может принимать его молекула при внутреннем вращении (сейчас эти формы называют конформациями). Мы не можем по своему желанию придать молекуле нужную форму или воспрепятствовать возникновению неблагоприятных для циклизации форм, поэтому необходимая форма появляется тем реже, чем длиннее, подвижнее цепь между двумя концевыми группами; иными словами, здесь вступают в силу статистические законы. Кроме того, Мор указывал, что на легкость циклизации могут влиять взаимные притяжения и отталкивания между атомами, а также наличие или отсутствие заместителей, но подробно на этом вопросе не останавливался. Эти высказывания Мора сохраняют свое значение и в настоящее время.

Пользуясь современными представлениями, можно сказать, что тенденция к образованию кольца является сложной функцией расстояния между реагирующими группами и потери энтропии, связанной с его фиксацией, байеровского напряжения, питцеровского напряжения и сжатия ван-дер-ваальсовых радиусов.

При циклизации конкурируют две реакции: внутримолекулярная — образование цикла и межмолекулярная — поликонденсация или полимеризация. Последняя реакция, как правило, термодинамически более выгодна. Расчет изменения термодинамического потенциала (свободной энергии при постоянных температуре и давлении) при гипотетической полимеризации циклоалканов в линейные полиметилены показывает, что такой процесс должен идти с уменьшением свободной энергии для всех циклов, кроме 5- и 6-членных (циклогексана, алкилциклогексанов, алкилцикlopентанов)¹³⁹. Те же выводы распространены и на гетероциклические соединения¹⁴⁰. Здесь общий характер зависимости между ΔZ и величиной цикла подобен тому, который рассчитан для циклоалканов, в особенности если гетероатом мало отличается от углерода по объему и углам между связями (например, кислород, азот, но не сера). Следовательно, можно полагать, что образование циклов, кроме 5- и 6-членных, связано с меньшим выигрышем свободной энергии, чем реакция поликонденсации, и в случае обратимых процессов в равновесной смеси продукты поликонденсации должны преобладать над циклическими соединениями. Однако возможность циклизации определяется не только термодинамическими факторами. Если процесс практически необратим, характер продуктов зависит только от соотношения скоростей мономолекулярной реакции циклизации и бимолекулярной реакции линейной димеризации, являющейся первой стадией поликонденсации, но не зависит от соотношения ΔZ двух конкурирующих процессов. Так, большей скорости реакции циклизации по сравнению с димеризацией соответствует тот факт, что наиболее напряженные 3- и 4-членные циклы образуются все же достаточно легко. В то же время ненапряженные большие циклы и особенно малонапряженные (насколько об этом можно судить по теплотам сгорания) средние циклы первоначально были получены с очень низкими выходами¹⁴¹. Очевидно, по причинам, обсужденным впервые Мором (см. выше), константа скорости образования макроциклических соединений значительно ниже, чем константа скорости поликонденсации. Однако, как известно, в настоящее время макроциклические соединения могут быть получены с достаточно высокими выходами (см. обзор¹⁴¹); это обеспечивается прежде всего путем использования высокого разбавления при циклизации. Принцип высокого разбавления, предложенный Руггли, впервые был применен Циглером¹⁴². В условиях высокого разбавления ограничивается возможность межмолекулярной реакции, и внутримолекулярная циклизация делается более вероятной. При этом, естественно, снижается скорость обеих реакций, однако межмолекулярная реакция замедляется в большей степени, чем внутримолекулярная. Дело в том, что скорость мономолекулярной реакции пропорциональна концентрации исходного вещества ($v_1 = k_1 \cdot c$), а скорость бимолекулярной реакции пропорциональна квадрату этой концентрации ($v_2 = k_2 \cdot c^2$). Поэтому, если первая реакция замедляется при разбавлении, например, в 10 раз, то вторая реакция — в 100 раз*. Эффект, обусловленный использованием высо-

* Чтобы не увеличивать беспредельно объем реакционной смеси, реакции циклизации проводят с использованием специальной техники высокого разбавления¹⁴¹. В некоторых случаях, когда растворимость циклизуемого вещества в применяемом растворителе ничтожна и реакция ведется в гетерогенной среде, макроциклические соединения могут быть получены без применения техники высокого разбавления в малом объеме растворителя (см., например, ¹⁴³).

кого разбавления, в общем случае, не зависит от того, обратим или необратим процесс. В случае необратимой реакции состав продуктов, уже образовавшихся в процессе реакции, при дальнейшем ее течении не изменяется. В случае же обратимой реакции принципиально может быть достигнуто положение термодинамического равновесия, хотя практически в условиях высокого разбавления из-за замедления реакций для установления равновесия требуется очень большой отрезок времени.

Поскольку высота активационного барьера любой химической реакции определяется изменением так называемого термодинамического потенциала активации $\Delta Z^\# = \Delta H^\# - T\Delta S^\#$ ($\Delta H^\#$ соответствует энергии активации в уравнении Аррениуса, а $\Delta S^\#$ — энтропия активации — характеризует вероятность достижения переходного состояния), можно говорить об энталпийном ($\Delta H^\#$) и энтропийном ($-T\Delta S^\#$) барьерах реакции циклизации²⁸.

В случае синтеза ненапряженных высших циклов (13 членов и более) основное значение имеет энтропийный барьер, при синтезе напряженных малых циклов — энталпийный барьер. Энталпийный фактор по сути своей энергетический: он выражает ту часть энергии переходного состояния, которая связана с искажениями валентных углов и неблагоприятными конформациями. Энтропийный фактор связан с вероятностью возникновения благоприятной для циклизации «свернутой» формы цепи со сближенными функциональными группами. Влияние обоих этих факторов ярко проявляется при синтезе средних циклов (8—12 атомов в цикле): эти циклы хуже всего получаются при реакциях циклизации, что можно объяснить, с одной стороны, малой вероятностью встречи пространственно удаленных концевых групп и, с другой стороны — неклассическим напряжением образующегося цикла.

Хотя между напряжением и скоростью образования циклов не существует закономерной зависимости (стр. 496), циклизация обычно идет легче при образовании ненапряженного цикла или в случае более благоприятной формы цепи. Например, замена метиленовой группы в бифункциональном соединении на кислород обычно сопровождается повышением выхода циклического соединения («кислородный эффект»^{28, 141}), что можно объяснить уменьшением конформационного напряжения при замене четырехвалентного атома на двухвалентный. Наличие в цепи циклизуемого соединения жестких групп (двойные связи, ароматические кольца) приводит к уменьшению подвижности цепи, а значит и общего числа возможных конформаций, в результате чего более вероятными делаются благоприятные конформации, и выход циклического соединения повышается («принцип жестких групп»^{141*}).

Большая или меньшая вероятность возникновения благоприятной формы цепи зависит также от механизма реакции циклизации. Так, при ацилоиновой конденсации сложных эфиров дикарбоновых кислот, которая проводится в гетерогенной среде, вероятность сближения карбоксильных групп повышается благодаря хеморсобщии на поверхности расплавленного металлического натрия^{26, 28}.

Вероятность циклизации может увеличиваться при наличии в бифункциональном соединении даже небольших боковых замещающих групп, ограничивающих внутреннее вращение¹⁴⁴. В результате цепь может чаще принимать «свернутые» конформации с благоприятным для циклизации сближенным расположением функциональных групп. Как показывает соотношение первой и второй констант диссоциации, в алкилзамещенных дикарбоновых кислотах карбоксильные группы сбли-

* Сказанное о влиянии жестких групп, естественно, относится к макроциклическим системам, но неприменимо к соединениям с обычными циклами.

жены по сравнению с незамещенными кислотами^{145, 146}. В этой связи понятны давно известные факты очень легкого образования ангидридов алкилзамещенными глутаровыми и янтарными кислотами. Наличие заместителей в высших дикарбоновых кислотах также облегчает циклизацию. Так $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -тетраметиладипиновая кислота образует мономерный ангидрид с семичленным циклом, тогда как адипиновая кислота дает в тех же условиях полимерный ангидрид¹⁴⁷. Высшие $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -тетраметилзамещенные дикарбоновые кислоты образуют наряду с полимерными димерными ангидриды, а соответствующие незамещенные кислоты — исключительно полимерные ангидриды¹⁴⁸.

Влияние заместителей на легкость циклизации связано, главным образом, с их объемом. Это ясно видно из кинетических данных по циклизации замещенных ω -бромбутиламинов¹⁴⁹ (см. табл. 21). Арильные и алкильные группы имеют противоположный индукционный эффект. Тем не менее, скорости циклизации дифенилзамещенного и дизопропилзамещенного близки между собой.

В общем, можно сказать, что увеличение скорости циклизации при введении заместителей прежде всего обязано конформационному эффекту¹⁴⁹. Заместители способствуют увеличению содержания *гами*-формы за счет транс-идной, благодаря чему реагирующие группы оказываются в положении, при котором возможна циклизация.

Объемистые заместители, стоящие у реагирующих групп, могут увеличивать вероятность циклизации не только благодаря их влиянию на конформацию цепи, но и потому, что они создают пространственные затруднения для межмолекулярной реакции. Действительно, использование бифункциональных соединений с большими заместителями дает в ряде случаев возможность получать макроциклы без использования высокого разбавления^{150, 151, 152}.

Наличие заместителей играет существенную роль и при получении малых циклов. Существует даже мнение¹⁵³, что вообще «наличие заместителей и их характер имеют большее значение для легкости замыкания и степени устойчивости цикла, чем само по себе число атомов, составляющих цикл».

Сказанное выше относительно склонности бифункциональных соединений к циклизации может оказаться весьма полезным при рассмотрении практически важных процессов поликонденсации бифункциональных соединений и полимеризации гетероциклических соединений.

Вопросам, связанным с получением высокомолекулярных соединений, посвящена обширная литература, в значительной своей части обобщенная в ряде обзорных статей и монографий (см. монографию¹⁵⁴ и литературу в ней). Нас в данном случае интересует лишь сравнительная полимеризуемость циклов с различным числом членов и ее связь с вероятностью образования циклических соединений в процессах полимеризации и поликонденсации.

Некоторые вопросы, относящиеся к термодинамике и кинетике полимеризации циклических соединений, освещены в недавно появившемся обзоре Дейтона и Ивина¹⁵⁵. Представляют, в частности, интерес приведенные в нем уже упоминавшиеся полуэмпирические значения изменения термодинамического потенциала для гипотетической полимериза-

ТАБЛИЦА 21
Скорость циклизации замещенных ω -бромбутиламинов

Исходное вещество	Относительная скорость циклизации
4-Бромбутиламин	1,00
1,1-Диметил-4-бромбутиламин	2,19
2,2-Диметил-4-бромбутиламин	158
2,2-Диэтил-4-бромбутиламин	594
2,2-Дизопропил-4-бромбутиламин	9190
2,2-Дифенил-4-бромбутиламин	5250
3,3-Диметил-4-бромбутиламин	0,158

ции циклоалканов (см. рис. 6). Пользуясь этими данными, можно, например, прийти к выводу о термодинамической невозможности полимеризации циклогексана, а также метил- и 1,1-диметилциклогексана при 25°. Следует, однако, подчеркнуть, что термодинамическая возможность процесса не гарантирует его практической реализации. В настоящее время неизвестны способы полимеризации циклопропана и циклобутана. Единственный простой циклоалкан, сравнительно легко образующий полимеры в присутствии бромистого алюминия, это 1,1-диметилциклогексан¹⁵⁶. Полимеры получаются также из 1,2-диметил-, этил-, и пропилзамещенных циклопропана и метил- и этилциклогексана, но в этих случаях реакции идут не со столь значительной скоростью. Малая склонность циклоалканов к полимеризации под влиянием такого реагента, как бромистый алюминий, объясняется, как можно думать, тем, что в этих условиях с большей скоростью протекают другие процессы. Как было показано в работах Туровой-Поляк с сотрудниками (см. ¹⁵⁷ и цитированную там литературу), 4-, 7- и 8-членные циклы в присутствии хлористого алюминия превращаются в производные циклогексана; гомологи циклопентана, кроме метилцикlopентана, также превращаются в производные циклогексана, а метилцикlopентан образует равновесную смесь с циклогексаном, содержащую, в зависимости от температуры, от 78 до 88% последнего. Ясно, что если

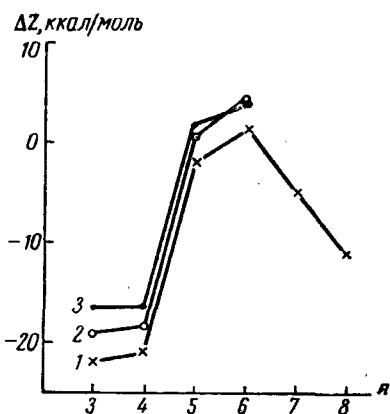


Рис. 6. Полуэмпирические значения изменения термодинамического петенциала при гипотетической полимеризации циклоалканов: 1 — незамещенные цикланы, 2 — метилзамещенные цикланы, 3 — 1,1-диметилзамещенные цикланы

образование производных циклогексана идет со значительной скоростью, нельзя надеяться на возникновение продуктов полимеризации, поскольку получение их из производных циклогексана термодинамически невозможно.

Полимеризацию многих гетероциклических соединений, например, лактамов, лактонов, ангидридов, можно рассматривать как равновесный процесс. В ряде случаев она проходит через стадию образования соответствующего разомкнутого бифункционального соединения¹⁵⁸. В частности, полимеризация капролактама идет только в присутствии катализаторов, например воды, превращающей лактам в ϵ -аминокапроновую кислоту^{159, 160}, которая затем реагирует с другой молекулой лактама. При этом стадия гидролиза является самой медленной и определяет скорость полимеризации¹⁶¹*. Такие процессы можно рассматривать совместно с поликонденсацией бифункциональных соединений, поскольку в

* Отсюда, однако, нельзя делать вывода о том, что способность цикла к полимеризации тем больше, чем выше скорость его гидролиза. Образование из лактама аминокислоты может идти легко, но если аминокислота не взаимодействует в дальнейшем с молекулой лактама или другой молекулой аминокислоты, продукты полимеризации лактама вообще не могут образоваться. Представление о существовании параллелизма между полимеризуемостью и скоростью гидролиза циклических мономеров было в свое время выдвинуто Карозерсом¹⁶². В недавно появившейся работе¹⁶³ Холл, Брандт и Майсон показали, что такой вывод оправдывается далеко не во всех случаях, и ему нельзя приписать значения обобщающей закономерности. Здесь можно указать на то, что скорость гидролиза α -пиперидона превышает таковую α -пирролидона, а их способность к полимеризации имеет обратный этому характер; упомянем также и о другом наблюдении — пропиолактон полимеризуется легко, а γ -бутиrolактон не полимеризуется, между тем как гидролизуются они со сравнимой скоростью.

обоих случаях в равновесной смеси могут находиться линейный мономер (бифункциональное соединение), циклический мономер и линейный полимер.

Характер продуктов образующихся в реакциях типа равновесной полимеризации, зависит от условий процесса. Иллюстрируем это положение некоторыми примерами. Еще в 1929 г. Карозерс¹⁶⁴ сформулировал правило, согласно которому реакции конденсации идут внутримолекулярно, если при этом могут получиться 5- и 6-членные циклы; реакции, которые могут привести к образованию 7-членных и высших циклов, обычно идут межмолекулярно и приводят к продуктам поликонденсации. Однако если 7-членный цикл еще может получиться, то образование 8-членного и высших циклов практически не наблюдается. Это правило оправдывается не во всех случаях, но с ним согласуются наблюдения, касающиеся полимеризации лактамов в присутствии следов воды: 5-членный γ -бутиrolактам и 6-членный δ -валеролактам в таких условиях не полимеризуются, 7-членный ε -капролактам полимеризуется не полностью (в равновесной смеси всегда содержится несколько процентов мономера), 8-членный ξ -энантолактам полимеризуется практически полностью¹⁵⁸, 9-членный η -каприлолактам и аминокислоты, способные к образованию 10-, 11-, 12- и 18-членных лактамов также полимеризуются полностью¹⁶⁵.

Может показаться, что приведенные примеры доказывают наличие параллелизма между напряжением циклов и способностью их к полимеризации, однако такой зависимости в общем случае не существует. Нередко полимеризации подвергаются ненапряженные циклы, например 6-членные * (см. обзор¹⁵⁸), 16-членный¹⁷³, а также 5-членный циклы^{173, 174, 175}. Интересно отметить, что α -пирролидон, который в присутствии воды не полимеризуется, образует полимер под действием щелочных агентов¹⁷⁵. 7-членные ε -капролактам¹⁵⁸ и тетраметиленформаль¹⁷⁴, которые в отсутствие растворителя полимеризуются на 80—90%, в растворах с концентрацией (5—10%) не полимеризуются вовсе. Очевидно, уже такого небольшого (по сравнению с применяемыми при синтезе макроциклов) разбавления достаточно для преимущественного образования 7-членного цикла по сравнению с полимером.

Равновесие:

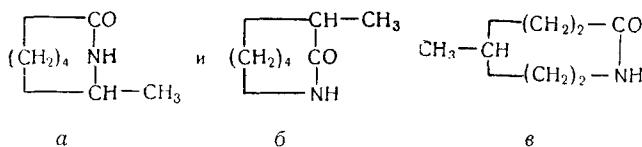
циклический мономер \rightleftharpoons линейный мономер \rightleftharpoons линейный полимер

может быть и без разбавления сдвинуто в сторону образования циклического мономера, если удалять последний из равновесной смеси. Именно таким образом удается получить мономерные и димерные циклические ангидриды высших дикарбоновых кислот¹⁷⁶, циклические сложные

* Проведенное в Термической лаборатории МГУ определение теплот сгорания (в жидком состоянии) 5—8-членных лактамов¹⁶⁶ дало результаты, из которых авторами был сделан вывод, что даже 6-членный α -пиперидон является напряженным, причем он более напряжен, чем 5-членный α -пирролидон. Такой вывод явно противоречит всему материалу по напряжению циклических соединений. Исключая возможность экспериментальной ошибки, можно было бы предположить, что в пиперидоне, по сравнению с другими лактамами, таутомерное лактим-лактамное равновесие сдвинуто в сторону эндоциклической лактимной формы, и опытную величину теплоты сгорания нужно сравнивать с величиной, рассчитанной не для лактамной, а для лактимной формы (или их смеси). Однако, как показывает изучение инфракрасных спектров, лактимная форма не проявляется ни в одном из лактамов с величиной цикла от 5 до 7 членов¹⁶⁷. Наблюдаемую аномалию можно объяснить межмолекулярными взаимодействиями, которые, как показывают спектральные данные¹⁶⁸ и определение дипольных моментов¹⁶⁹, весьма сильны в молекулах лактамов. Чтобы исключить влияние межмолекулярных взаимодействий, представляется крайне интересным определить теплоты сгорания лактамов не в жидком, а в газообразном состоянии. Это было бы тем более важно, что полученные в той же лаборатории МГУ величины теплот сгорания алкилзамещенных лактамов¹⁷⁰ и N-метил-лактамов¹⁷¹ явно свидетельствуют о ненапряженности 6-членного цикла. Определение теплот сгорания циклических кетонов¹⁷², являющихся стерическими аналогами лактамов, показывает, что и в этом случае 6-членный цикл не напряжен.

эфиры гликолей и дикарбоновых кислот^{177, 178} и высшие лактоны¹⁷⁹. Было сделано предположение, что пиролиз солей дикарбоновых кислот по Ружичке также является обратимой реакцией, и получение макроциклических кетонов в этом случае можно объяснить удалением одного из компонентов равновесной смеси¹⁸.

Наличие заместителей в молекуле циклического мономера, как и следовало ожидать, затрудняет полимеризацию^{132, 144, 162, 180}. При этом существенное значение имеет близость заместителя к реакционному центру. Так, из изученных изомерных метилкапролактамов¹⁴⁴ наименьшую скорость полимеризации имеет получающаяся при бекмановской перегруппировке оксима α -метилциклогексанона смесь ε -метил- ε -капролактама (*а*) и α -метил- ε -капролактама (*б*), а наибольшую — γ -метил- ε -капролактам (*в*):



Н-метилкапролактам, а также ряд других Н-замещенных капролактамов не полимеризуются вовсе^{181, 182}. Не удается также заполимеризовать диалкилзамещенные капролактамы^{182, 183}. В то же время, не наблюдается каких-либо трудностей при поликонденсации 10-аминоундекановой¹⁸⁴ и Н-метил-11-аминоундекановой¹⁸⁵ кислот. Очевидно, образование 11- и 12-членных лактамов настолько маловероятно, что с ним можно не считаться даже при наличии разветвления в молекуле бифункционального соединения; 7-членный же лактам образуется легко без разбавления при наличии в молекуле ϵ -аминокапроновой кислоты одного алкильного заместителя у азота или двух — у углеродных атомов¹⁸².

По всем указанным причинам нельзя согласиться с утверждением Холла и сотрудников¹⁶³: «Полимеризуемость циклического производного является показателем напряжения в цикле». Они ссылаются при этом, в частности, на работу Дейнтона и Ивина¹⁵⁵, между тем у последних имеются данные, противоречащие этому тезису. Рассмотренный материал, как нам кажется, позволяет сделать вывод, что в общем случае способность циклического соединения к полимеризации не свидетельствует о его напряжении. В частности, на примере равновесной полимеризации гетероциклических соединений видно, что для таких процессов существенную роль играют некоторые рассмотренные выше общие закономерности, определяющие как течение полимеризации, так и процессы циклизации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результатом внедрения в химию электронных представлений явилось широкое использование различных полярных эффектов для интерпретации реакционной способности органических соединений. Едва ли необходимо здесь говорить о значении этих представлений, сыгравших исключительную роль в построении современного здания органической химии. Вместе с тем следует отметить то обстоятельство, что чрезмерное увлечение полярными эффектами и стремление свести все случаи к взаимодействию возникающих или имеющихся в молекуле зарядов привело к забвению или недооценке ряда других факторов, которым нередко принадлежит решающая роль в развитии химического процесса. К ним относится, в частности, стерический «образ» молекулы, который чаще всего рассматривается в связи с вопросом о так называемых пространственных затруднениях. Влияние этого фактора на химическое поведение было отмечено в работах Кермана, В. Мейера,

Н. А. Меншуткина и др. еще в конце прошлого столетия, и затем в течение многих лет он служил одним из средств, привлекаемых химиками для интерпретации реакционной способности органических соединений. Однако примерно к сороковым годам, в результате отмеченного выше стремления уложить все в рамки одной электронной концепции, приобрел распространение своеобразный скептицизм в отношении вопроса о роли стерического эффекта в химическом поведении. В этой связи можно отметить тот факт, что в хорошо известных книгах Гамметта и Ремика стерический эффект по существу не рассматривается. Более того, как отмечает Браун⁸⁷, в некоторых случаях стерический эффект оценивается как понятие, вообще лишенное значения: «Стерическое затруднение... стало последним прибежищем зашедших в тупик химиков-органиков», — так сказано в учебнике органической химии Рея (цит. по⁸⁷). Такого рода высказывание не нуждается в опровержении, но остается еще необходимым оценить значение стерических факторов в достаточно широком круге химических превращений. В данный момент для этого еще не имеется обобщающей теоретической основы, но многие ценные факты и взгляды могут быть почерпнуты из книги «Стерические эффекты в органической химии» (см.²⁵ и другие статьи сборника). Как нам кажется, в известной мере, в приложении к ограниченной области моноциклических соединений, источником подобных данных может служить настоящая статья. Действительно, представления о напряжении, как развитые Байером, так и позднейшие, касаются прежде всего относительного расположения в пространстве отдельных частей молекулы и позволяют объяснить влияние этих чисто стерических факторов на реакционную способность химического соединения. Как мы уже видели, в последние годы все шире исследуются особенности протекания реакций циклических соединений, не связанных с разрывом кольца, которые лучше всего описываются в рамках понятий о стерическом эффекте. Разумеется, последний не может служить для объяснения всего многообразия превращений циклических систем. В этой связи хотелось бы вновь подчеркнуть, что при рассмотрении конкретных химических вопросов необходимо учитывать разнообразные эффекты (полярные, стерические, сольватацию и пр.), каждый из которых может в том или ином случае иметь решающее значение. Хотя точная оценка влияния всех эффектов в настоящее время еще невозможна, существуют методы, позволяющие приблизенно учесть их значение на основе аналогий и рассмотрения моделей молекул*.

Стерический эффект обусловлен взаимодействием внешних электронных оболочек непосредственно не связанных атомов, и, следовательно, в его основе, как и в основе полярного эффекта, лежат силы электрического характера. Однако стерическое взаимодействие быстро убывает с расстоянием по экспоненциальному закону; природа его далеко не ясна, это одна из причин того, что значение и роль стерических факторов во многом остаются еще скрытыми. Вместе с тем достаточно очевидно, что дальнейшее изучение их роли в химических процессах, связанное с новыми успехами современной электронной теории органической химии, является необходимым условием ее прогресса.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Hückel, *Fortschr. der Chemie. Physik u. phys. Chem.* **19**, № 4, 1 (1927).
2. Н. А. Доминин, Строение циклических соединений в свете теории напряжения, Химсорт, Ленинград, 1936.
3. Н. А. Доминин, Ученые записки ЛГУ, серия хим. наук, № 155, вып. 11, стр. 116 (1952).

* Конечно, оценка реакционной способности соединения неизбежно связана с определенными допущениями относительно переходного состояния; это можно видеть как из рассмотренного материала, так и из довольно многочисленных данных, относящихся к ациклическим соединениям (см., например,²¹).

4. А. Ваеуег, *Ber.*, **18**, 2277 (1885).
5. П. В. Зубов, *ЖРХО*, **45**, 240 (1913).
6. П. В. Зубов, там же, **45**, 753 (1913).
7. Н. Sachse, *Ber.*, **23**, 1363 (1890).
8. Е. Монг, *J. prakt. Chem.*, [2], **98**, 315 (1918).
9. Е. Монг, там же, [2], **103**, 316 (1922).
10. J. Böeseken, *Ber.*, **56**, 2411 (1923).
11. W. Hückel, *Ann.*, **441**, 1 (1925).
12. L. Ružicka, *Helv. Chim. Acta*, **9**, 1008 (1926).
13. L. Ružicka, там же, **9**, 230 (1926).
14. L. Ružicka, M. Stoll, H. Schinz, там же, **9**, 249 (1926).
15. L. Ružicka, W. Brügger, M. Pfeiffer, H. Schinz, M. Stoll, там же, **9**, 449 (1926).
16. L. Ružicka, G. Giacomello, там же, **20**, 548 (1937).
17. M. Stoll, G. Stoll-Comte, там же, **13**, 1185 (1930).
18. W. H. Saggers, J. W. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 5043 (1933).
19. Я. Л. Гольдфарб, Л. И. Беленький, *Усп. химии*, **26**, 362 (1957).
20. М. В. Волькенштейн, там же, **13**, 234 (1944).
21. Л. Д. Бергельсон, там же, **27**, 817 (1958).
22. С. Мидзусима, Строение молекул и внутреннее вращение, ИЛ, М., 1957.
23. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд. АН СССР, 1959, стр. 44—131.
24. W. Klyne, *Progress in Stereochemistry*, v. I, стр. 36, London, 1954, цит. по ⁴³.
25. W. G. Dauben, K. S. Pitzer, в кн. *Steric effects in organic chemistry*, стр. 9, New York, 1956.
26. V. Prelog, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 420.
27. M. Kobelt, P. Varganov, V. Prelog, L. Ružicka, *Helv. Chim. Acta*, **32**, 256 (1949).
28. В. Прелог, в кн. *Перспективы развития органической химии*, ИЛ, М., 1959, стр. 77.
29. K. S. Pitzer, *Science*, **101**, 672 (1945).
30. V. Prelog, M. Fausy El-Newehy, O. Häfliger, *Helv. Chim. Acta*, **33**, 1937 (1950).
31. А. И. Китайгородский, *ДАН*, **124**, 1267 (1959).
32. J. W. Knowlton, F. D. Rossini, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **43**, 113 (1949).
33. J. Coops, S. Kaarsemaker, *Rec. trav. chim. Pays-Bas.*, **69**, 1364 (1950).
34. S. Kaarsemaker, J. Coops, там же, **71**, 261 (1952).
35. R. Spitzer, H. M. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 211 (1947).
36. W. H. Johnson, E. J. Prosen, F. D. Rossini, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **36**, 463 (1946).
37. H. van Kamp, *Energetische grootheden van cyclanen*, Diss., Amsterdam, 1957, цит. по E. A. Wunderlich, *Diss.*, Zürich, 1958.
38. E. J. Prosen, F. D. Rossini, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **34**, 263 (1945).
39. W. Hückel, A. Gerke, A. Grob, *Ber.*, **66**, 563 (1933).
40. L. Ružicka, P. Schläpfer, *Helv. Chim. Acta*, **16**, 162 (1933).
41. O. Hassel, H. Viervoll, *Acta Chem. Scand.*, **1**, 149 (1947).
42. C. W. Beckett, K. S. Pitzer, R. Spitzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2488 (1947).
43. Стереохимия производных циклогексана, сб. статей, ИЛ, М., 1958.
44. M. A. Dolliver, T. L. Gresham, G. B. Kistiakowsky, W. E. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 831 (1937).
45. G. B. Kistiakowsky, J. R. Ruhoff, H. A. Smith, W. E. Vaughan, там же, **58**, 137 (1936).
46. C. W. Beckett, N. K. Freeman, K. S. Pitzer, там же, **70**, 4227 (1948).
47. J. B. Cohn, G. B. Kistiakowsky, H. A. Smith, там же, **61**, 1868 (1939).
48. J. G. Aston, S. C. Schumann, H. L. Fink, P. M. Doty, там же, **63**, 2029 (1941).
49. J. G. Aston, H. L. Fink, S. C. Schumann, там же, **65**, 341 (1943).
50. E. J. Rosenbaum, H. F. Jacobson, там же, **63**, 2841 (1941).
51. J. E. Kilpatrick, K. S. Pitzer, R. Spitzer, там же, **69**, 2483 (1947).
52. Л. Белами, Инфракрасные спектры молекул, ИЛ, М., 1957, стр. 179.
53. H. K. Hall, Jr., R. Zbinden, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6428 (1958).
54. R. B. Turner, W. R. Meador, R. E. Winkler, там же, **79**, 4116 (1957).
55. R. B. Turner, W. R. Meador, там же, **79**, 133 (1957).
56. G. B. Kistiakowsky, J. R. Ruhoff, H. A. Smith, W. E. Vaughan, там же, **57**, 876 (1935); *C. A.*, **29**, 4254¹ (1935).
57. E. J. Prosen, F. D. Rossini, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **36**, 269 (1946).
58. J. D. Dunitz, V. Schomaker, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1703 (1952).
59. G. D. Rathjens, Jr., N. K. Freeman, W. D. Givinn, K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5634 (1953).
60. A. D. Walsh, *Nature*, **159**, 165 (1947); см. также дискуссию в *Nature*, **159**, 400, 508, 712 (1947).
61. L. Pauling, L. O. Brockway, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1223 (1937).
62. R. A. Ruehrwein, T. M. Powell, там же, **68**, 1063 (1946).

63. Л. М. Свердлов, Е. П. Крайнов, Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, 1957, т. I, стр. 282.
64. С. А. Coulson, W. E. Moffitt, *Phil. Mag.*, **40**, 1 (1949); цит. по С. А. Coulson, *Valence*, Oxford 1952, стр. 204—206.
65. М. Е. Дяткина, Я. К. Сыркин, *ДАН*, **122**, 837 (1958).
66. A. D. Walsh, *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 179 (1949).
67. G. S. Handler, J. H. Anderson, *Tetrahedron*, **2**, 345 (1958).
68. S. Sunner, Studies in combustion calorimetry applied to organo-sulfur compounds, *Diss.*, Lund, 1949, цит. по ³⁴.
69. J. P. McCullough, H. L. Finke, W. N. Hubbard, W. D. Good, R. E. Pennington, J. F. Messerly, G. Waddington, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2661 (1954).
70. W. N. Hubbard, C. Katz, G. Waddington, *J. Phys. Chem.*, **58**, 142 (1954).
71. D. W. Scott, H. L. Finke, W. N. Hubbard, J. P. McCullough, C. Katz, M. E. Gross, J. F. Messerly, R. E. Pennington, G. Waddington, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2795 (1953).
72. W. N. Hubbard, H. L. Finke, D. W. Scott, J. P. McCullough, C. Katz, M. E. Gross, J. F. Messerly, R. E. Pennington, G. Waddington, там же, **74**, 6025 (1952).
73. С. М. Скуратов, А. А. Стрепихеев, М. П. Козина, *ДАН*, **117**, 452 (1957).
74. R. S. Crog, H. Hunt, *J. Phys. Chem.*, **46**, 1162 (1942).
75. J. Fernandez, R. J. Myers, W. D. Gwinn, *J. Chem. Phys.*, **23**, 758 (1955).
76. R. F. Zürchen, H. H. Günthard, *Helv. Chim. Acta*, **38**, 849 (1955).
77. R. A. Nelson, R. S. Jessup, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **48**, 206 (1952).
78. Thomsen, *Z. phys. Chem.*, **52**, 348; Delepine, *C. r.*, **126**, 1794; цит. по Beilst., **20**, 7.
79. R. Huisgen, *Angew. Chem.*, **69**, 341 (1957).
80. E. A. Braude, *Chem. a. Ind.*, **1954**, 1957.
81. A. T. Blomquist, A. Goldstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 998 (1955).
82. A. C. Cope, C. L. Bumgardner, там же, **78**, 2812 (1956).
83. R. Huisgen, W. Rapp, I. Ugi, H. Walz, E. Mergenthaler, *Ann.*, **586**, I (1954).
84. R. Huisgen, I. Ugi, E. Rauenbusch, V. Vossius, H. Oertel, *Ber.*, **90**, 1946 (1957).
85. R. Huisgen, I. Ugi, H. Braudé, E. Rauenbusch, *Ann.*, **586**, 30 (1954).
86. H. C. Brown, *Record Chem. Progr.*, **14**, 83 (1953).
87. H. C. Brown, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 1248.
88. H. C. Brown, R. S. Fletcher, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1845 (1949).
89. H. C. Bronen, H. Bartolomay, Jr., M. D. Taylor, там же, **66**, 435 (1944).
90. Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions, London, 1958.
91. R. Spitzer, K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1261 (1948).
92. H. K. Hall, Jr, там же, **79**, 5441 (1957).
93. H. C. Brown, M. Gerstein, там же, **72**, 2926 (1950).
94. H. C. Brown, R. S. Fletcher, R. B. Johansen, там же, **73**, 212 (1951).
95. Г. Г. Густавсон, *J. prakt. Chem.*, **43**, 396 (1891).
96. W. H. Perkin, Jr., *J. Chem. Soc.*, **65**, 950 (1894).
97. J. B. Conant, R. E. Hussey, *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 476 (1925).
98. Б. Б. Тронов, Л. В. Ладыгина, *Ber.*, **63**, 3060 (1930).
99. J. Loevenich, H. Utsch, P. Moldrickx, E. Schaefer, там же, **62**, 3084 (1929).
100. H. C. Brown, M. Borkowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1894 (1952).
101. J. D. Roberts, V. C. Chambers, там же, **73**, 5034 (1951).
102. H. C. Brown, G. Ham, там же, **78**, 2735 (1956).
103. R. Heck, V. Prelog, *Helv. Chim. Acta*, **38**, 1541 (1955).
104. P. J. C. Fierens, P. Verschelden, *Bull. soc. chim. belg.*, **61**, 427 (1952).
105. P. J. C. Fierens, P. Verschelden, там же, **61**, 609 (1952).
106. S. V. Van Straten, R. V. V. Nicholls, C. M. Winkler, *Canad. J. Chem.*, **29**, 372 (1951).
107. A. F. Trotman-Dickenson, E. W. R. Steacie, *J. Chem. Phys.*, **19**, 329 (1951).
108. J. R. Mc Nesby, A. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 825 (1957).
109. C. G. Overberger, H. Bileth, A. B. Finestone, J. Lilkes, J. Herbert, там же, **75**, 2078 (1953).
110. C. G. Overberger, M. B. Berenbaum, там же, **73**, 4883 (1951).
111. C. G. Overberger, M. T. O'Shaughnessy, H. Shalit, там же, **71**, 2661 (1949).
112. П. Петренко-Критченко, А. Коншин, *ЖРХО*, **35**, 404 (1903).
113. П. Петренко-Критченко, В. Канчев, там же, **38**, 773 (1906).
114. F. P. Price, Jr., L. P. Hammatt, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2387 (1941).
115. S. L. Friess, там же, **71**, 2571 (1949).
116. O. H. Wheeler, там же, **79**, 4191 (1957).
117. P. Lipp, J. Buchkremer, H. Seelies, *Ann.*, **499**, 1 (1932).
118. H. C. Brown, K. Ichikawa, *Tetrahedron*, **1**, 221 (1957).
119. V. Prelog, M. Kobelt, *Helv. Chim. Acta*, **32**, 1187 (1949).

120. V. Prelog, O. Häfliger, там же, **32**, 2088 (1949).
121. L. Ružicka, M. Kobelt, O. Häfliger, V. Prelog, там же, **32**, 544 (1949).
122. S. Searels, M. Tamres, F. Block, L. A. Quartermann, J. Am. Chem. Soc., **78**, 4917 (1956).
123. A. R. Olson, P. V. Goule, там же, **73**, 2468 (1951).
124. R. Huisgen, H. Ott, Tetrahedron, **6**, 253 (1959).
125. M. Gordon, Diss., Manchester, 1950, цит. по ¹³².
126. А. А. Стрепихеев, Р. С. Муромова, Хим. наука и промышл., **2**, 395 (1957).
127. К. К. Ингольд, Структура и механизм в органической химии, ИЛ, 1959, стр. 630.
128. H. C. Brown, J. H. Brewster, H. Shechter, J. Am. Chem. Soc., **76**, 467 (1954).
129. H. C. Brown, J. Org. Chem., **22**, 439 (1957).
130. C. D. Hurd, W. H. Saunders, Jr., J. Am. Chem. Soc., **74**, 5324 (1952).
131. B. R. Fleck, J. Org. Chem., **22**, 439 (1957).
132. H. K. Hall, Jr., J. Am. Chem. Soc., **80**, 6404 (1958).
133. G. Chiurdoglu, G. Rypens, Bull. soc. chim. belg., **67**, 185 (1958).
134. R. B. Turner, R. H. Garner, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1424 (1958).
135. K. Ziegler, H. Froitzheim-Kühlhorn, Ann., **589**, 157 (1954).
136. J. G. Traynham, M. F. Schnert, J. Am. Chem. Soc., **78**, 4024 (1956).
137. S. Ozaki, T. Mukaiyama, K. Uno, там же, **79**, 4358 (1957).
138. A. Schöberl, H. Gräfje, Ann., **614**, 66 (1958).
139. F. S. Dainton, T. R. E. Delvin, P. A. Small, Trans. Faraday Soc., **51**, 1710 (1955).
140. R. A. Small, там же, **51**, 1717 (1955).
141. K. Ziegler, Methoden zur Herstellung und Umwandlung großer Ringsysteme (Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, IV изд., т. 4/2, стр. 729—822, Stuttgart, 1955).
142. K. Ziegler, H. Eberle, H. Ohlinger, Ann., **504**, 94 (1933).
143. Я. Л. Гольдфарб, М. С. Кондакова, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 1208.
144. З. Роговин, А. Стрепихеев, А. Прокофьев, ЖОХ, **17**, 1321 (1947).
145. R. Gané, C. K. Ingold, J. Chem. Soc., **1931**, 2153.
146. В. Хюкель, Теоретические основы органической химии, т. II, стр. 572—597, ИЛ, М., 1958.
147. E. H. Farmer, J. Kragovski, J. Chem. Soc., **1927**, 680.
148. R. Adams, J. L. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **73**, 136 (1951).
149. R. F. Brown, N. M. van Gulick, J. Org. Chem., **21**, 1064 (1956).
150. H. Stetter, Ber., **86**, 197 (1953).
151. H. Stetter, там же, **86**, 380 (1953).
152. H. Stetter, B. Schäfer, H. Sprangenberg, там же, **89**, 1620 (1956).
153. И. Л. Куняинц, Б. Л. Дяткин, Н. П. Гамбариан, Усп. хим., **25**, 785 (1956).
154. В. В. Коршак, Общие методы синтеза высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1953.
155. F. S. Dainton, K. J. Ivin, Quart. Revs., **12**, 61 (1958).
156. H. Pines, W. D. Huntsman, V. N. Ipatieff, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2315 (1953).
157. М. Б. Турова-Поляк, ДАН, **60**, 807 (1948).
158. А. А. Стрепихеев, Исследование в области полимеризации циклических соединений. Основы общей теории равновесного взаимопревращения циклов и линейных полимеров. Докт. дисс., Всесоюз. научно-исслед. ин-т искусств. волокна, 1950.
159. И. Куняинц, З. Роговин, Ю. Рымашевская, Э. Хайт, ЖОХ, **17**, 987 (1947).
160. З. Роговин, Э. Хайт, И. Куняинц, Ю. Рымашевская, ЖОХ, **17**, 1316 (1947).
161. С. М. Скуратов, А. А. Стрепихеев, В. В. Воеводский, Е. Н. Канарская, ДАН, **86**, 1155 (1952).
162. W. H. Carothers, G. L. Dorough, F. J. Van Natta, J. Am. Chem. Soc., **54**, 761 (1932).
163. H. K. Hall, Jr., M. K. Brandt, R. M. Mason, там же, **80**, 6420 (1958).
164. W. H. Carothers, там же, **51**, 2548 (1929).
165. D. D. Coffman, N. L. Cox, E. L. Martin, W. E. Mochel, F. J. Van Natta, J. Polymer Sci., **3**, 85 (1948).
166. А. А. Стрепихеев, С. М. Скуратов, О. Н. Качинская, Р. С. Муромова, Е. П. Брыкина, С. М. Штехер, ДАН, **102**, 105 (1955).
167. R. Mecke Jr., R. Mecke, Sr., Ber., **89**, 343 (1956).
168. M. Tsuboi, Bull. Chem. Soc. Japan, **22**, 215, (1949); C. A., **45**, 2778h (1951).
169. R. Huisgen, H. Walz, Ber., **89**, 2616 (1956).
170. С. М. Скуратов, Термохимическое исследование реакции полимеризации лактамов. Докт. дисс., МГУ, 1953.
171. М. П. Козина, С. М. Скуратов, ДАН, **127**, 561 (1959).
172. С. М. Штехер, Теплоты горения циклических ацеталей и кетонов. Доклад на научной конференции молодых ученых. МГУ, 11—16 марта 1957 г.
173. А. А. Стрепихеев, А. В. Волохина, ДАН, **99**, 407 (1954).
174. А. В. Волохина, Исследование процесса полимеризации циклических ацеталей. Канд. дисс., Всесоюзный научно-исслед. ин-т искусств. волокна, 1953.

175. W. O. Ney, Jr., W. R. Nummy, C. E. Barnes, Ам. пат. 2638463; С. А., 47, 9624c (1953).
176. J. W. Hill, W. H. Carothers, J. Am. Chem. Soc., 55, 5023 (1933).
177. J. W. Hill, W. H. Carothers, там же, 55, 5031 (1933).
178. E. W. Spanagel, W. H. Carothers, там же, 57, 929 (1935).
179. E. W. Spanagel, W. H. Carothers, там же, 58, 654 (1936).
180. H. K. Hall, Jr., A. K. Schneider, там же, 80, 6409 (1958).
181. J. Prochazka, Chem. Listy, 37, 208 (1943); С., 1944, 1, 349.
182. H. Yumoto, K. Ida, N. Ogata, Bull. Chem. Soc. Japan, 31, 249 (1958).
183. K. Hoshino, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 63, 1184 (1942); Цит. по ¹⁷⁰.
184. R. Aelion, G. Champetier, С. р., 225, 631 (1947).
185. R. Aelion, G. Champetier, там же, 224, 346 (1947).
186. N. L. Allinger, J. Am. Chem. Soc., 81, 5727 (1959).
187. R. D. Stolow, там же, 81, 5806 (1959).
188. J. P. McCullough, R. E. Pennington, J. C. Smith, I. A. Hossenlopp, G. Waddington, там же, 81, 5880 (1959).
189. J. P. McCullough, D. R. Douslin, W. N. Hubbard, S. S. Todd, J. F. Messerly, I. A. Hossenlopp, F. R. Frow, J. P. Dawson, G. Waddington, там же, 81, 5884 (1959).
190. L. Schotsmans, P. J. C. Fierens, Th. Verlie, Bull. Soc. Chim. Belg., 68, 580 (1959).

Ин-т органической химии
им. Н. Д. Зелинского