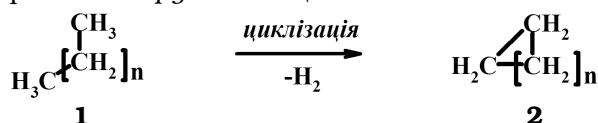


КОНФОРМАЦІЇ І БАЙР'ЄРИ ЦИКЛОГЕКСАНУ

Володимир КОВТУНЕНКО, доктор хімічних наук, професор Київського національного університету імені Тараса Шевченка;
Людмила ВЕЛИЧКО, доктор педагогічних наук, професор, завідувач відділу біологічної, хімічної та фізичної освіти Інституту педагогіки НАПН України

Циклізація алканів з утворенням аліциклічних сполук завжди супроводжується низкою нових структурних ефектів – ефектів «напруження» циклів.



Для оцінювання таких ефектів можна використовувати кілька параметрів, зокрема ентальпію¹ циклізації $\Delta H_{\text{цикл}}^0$, що спостерігаються під час перетворення 1→2 (табл.). Мірою теплоти реакції циклізації слугує зміна ентальпії ΔH , яка відповідає теплообміну за сталого тиску.

Роль ентальпії є зрозумілою на прикладі експерименту зі спалювання вуглеводнів. Якщо в ізольованому від зовнішнього середовища просторі² спалити 1 моль алкану і виміряти температуру, то за всіх умов ця температура буде нижчою за ту, яку ми досягнемо спаливши 1 моль аліциклічної сполуки з такою самою кількістю атомів Карбону.

Таблиця

Зміна ентальпії під час циклізації насичених вуглеводнів у аліцикли з такою самою кількістю атомів Карбону (n)

n	$\Delta H_{\text{цикл}}^0$ ккал/моль	$E_{\text{напруж.}}$ ккал/моль
3	157,2	115,0
4	155,4	110,7
5	69,7	25,8
6	43,6	0,1
7	69,6	26,1

Значення $\Delta H_{\text{цикл}}^0$ свідчать, що всі циклічні сполуки є менш стійкими порівняно з їх ациклічними аналогами. Стабільність циклоalkanів зростає від циклопропану до циклогексану, спадає від циклогексану до циклонonanу, знову зростає до циклодекану та інших великих циклів.

Яка ж причина того, що цикли характеризуються надлишком енергії? Чи в усіх випадках природа її надлишку є однаковою?

Найвідомішим хімічному загалу є байерівське напруження (позначається E_1), яке спричиняє відхилення валентних кутів від їх нормально-го значення (109,5°). Для невеликих деформацій значення цієї енергії пропорційне квадрату

кутового зміщення від рівноважного значення. Його можна обчислити за формулою:

$$E_1 = 0,04 (\alpha - \alpha_0)^2 \text{ кДж} \cdot \text{град}^2 \cdot \text{моль}^{-1},$$

де α – кут зв'язку в напруженому циклі; α_0 – рівноважне значення кута.

Наприклад, з відхиленням 2° кутове напруження становитиме 0,16 кДж · моль⁻¹, 10° – 4 кДж · моль⁻¹, а 20° – 16 кДж · моль⁻¹.

Тривалий час кутове байерівське напруження було єдиним поясненням виникнення надлишку внутрішньої енергії у циклах. Нині окрім кутового напруження в різних за розміром циклах розрізняють ще три різновиди напружень. Розглянемо їх на прикладі молекули циклогексану.

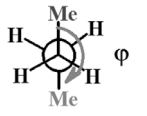
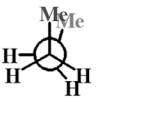
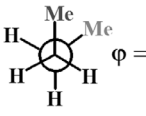
Внутрішні кути у плоского правильного шестикутника дорівнюють 120°, тоді як бажаний кут між двома послідовними зв'язками у карбоновому ланцюгу – 109,5°, або тетраедричний кут. Отже, циклогексанове кільце, як правило, намагається набути непланарної форми, яка зумовлює кути між зв'язками, близькі до 109,5°. Очевидно, що й енергія деформації нижча, ніж у разі плоского шестикутного стану. Найважливіші форми циклогексану: «крісло», «напівкрісло», «човен» і «твіст» (або «твіст-човен»). Молекула може легко змінюватися в межах цих форм, хоча тільки дві з них – «крісло» і «твіст» – можуть бути ідентифіковані.

Для розуміння напрямів зміни форм циклогексану важливим є напруження затінення.

Цікаво, що молекула циклогексану вирізняється поміж інших циклічних молекул низьким значенням напруження (див. табл.). Конформація циклогексану – це довільна тривимірна форма, якої може набути молекула циклогексану, зберігаючи свою конституцію³. Наприклад, у молекулі циклогексану кутового напруження взагалі немає, проте надлишок енергії, хоч і мінімальний, має місце.

Природа його криється в напруженні затінення (інші назви – пітцерівське напруження, за прізвиськом дослідника Карла Пітцера, або торсійне). Його природу легко зрозуміти, якщо розглянути три можливі форми молекули n-бутану. Наведені нижче моделі засвідчують, що напруження затінення та скошені взаємодії виникають під час зближення в просторі метильних груп молекули n-бутану. Це вимушене відхилення зв'язків від найвигіднішої загально-ваної форми.

Мінімальне значення енергії напруження для циклогексану становить 0,1 ккал/моль (див. табл. на с. 2).

		
<i>ap</i>	<i>sp</i>	<i>sc</i>
Загальмована форма, кут $\varphi = 180^\circ$. Енергія системи мінімальна. Найоб'ємніші групи перебувають у найвіддаленіших позиціях	Повністю затінена форма, кут $\varphi = 0^\circ$ або 360° . Енергія системи максимальна. Великі за об'ємом групи затінені і розміщуються поблизу одна одної	Скошена форма, кут $\varphi = 60^\circ$. Енергія системи підвищена внаслідок скошених взаємодій між метильними групами та між метильними групами й атомами Гідрогену

Конформації⁴ циклогексану та його похідних

Шестичленні цикли посідають особливе місце в конформаційному аналізі не лише завдяки поширенню серед природних і синтетичних продуктів, а й тому, що їх конформації вивчати легше, ніж конформації циклів меншого або більшого розміру.

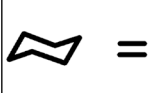
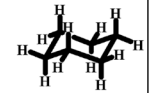
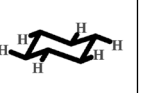
За допомогою молекулярних моделей з тетраедричними кутами ($109,5^\circ$) можна сконструювати дві базові форми циклогексану, що не матимуть кутової і торсійної напруги.

	
«Крісло»	«Човен»

Форма «крісло» є базовою для циклогексанового кільця. Її зображення на папері може викликати певні труднощі. Тому вашій увазі пропонується алгоритм побудови конформації «крісло» (мал. 1 на с. 3 обкладинки).

У базовій формі не зазначено атоми Гідрогену, хоча в молекулі їх 12, і вони мають відмінності.

У формі крісла розрізняють два типи C—H зв'язків: 6 із 12 зв'язків Карбон—Гідроген виявляються майже перпендикулярними до основної площини та майже паралельними осі симетрії. Такі зв'язки називаються аксіальними (**a**) (сині – аксіальні, паралельні вісі третього порядку). Інші 6 зв'язків розташовані майже паралельно основній площині й називаються екваторіальними (**e**) (червоні – екваторіальні, спрямовані від циклу нормально до осі третього порядку; є термін «латеральне» спрямування.)

		
<i>a</i>	<i>b</i>	
Молекула циклогексану: а) показано лише карбоновий каркас атомів; б) показано всі атоми Гідрогену	Показано 6 екваторіальних атомів Гідрогену	Показано 6 аксіальних атомів Гідрогену

З огляду на такі відмінності, фізичні методи, що їх використовують для встановлення структури⁵ за нормальних умов⁶, мали б показати, що в спектрі ¹H-ЯМР циклогексану є дві групи протонів однакової інтенсивності, які відповідають резонансу аксіальних та екваторіальних атомів Карбону. Проте цього не спостерігається.

Якщо наблизити температуру, за якої фіксується ЯМР-спектр, до -100°C , то на спектрі побачимо дві групи сигналів однакової інтенсивності. Це явище пояснюється тим, що поблизу абсолютного нуля нормальні коливання атомів різко знижують свою енергетику. Валентні та деформаційні коливання атомів Карбону та Гідрогену зникають повністю або мінімізуються до рівня шумів.

А що ж спостерігається в спектрі за кімнатної температури? Нормальні коливання мають місце і, як наслідок їхніх узгоджених змін, форма «крісло» у циклогексані змінюється настільки швидко, що методом ЯМР неможливо зафіксувати одну форму, через те відображається усереднений процес. Тому при 25°C 99,99 % всіх молекул у циклогексановому розчині перебувають у конформації крісла (мал. 2 на с. 3 обкладинки).

Перевертання циклу (воно відоме як **конверсія**, або реверс, циклу) – явище, що включає взаємоперетворення (шляхом обертання). Наслідком реверсу циклогексанового кільця є характерна особлива молекулярна динаміка – конверсія, коли в часі змінюється положення атомів Гідрогену з аксіальних на екваторіальні і навпаки.

Рівновага двох молекулярних конформацій зумовлена відмінностями між ентальпіями двох форм. А оскільки вони тотожні, то в суміші містяться рівні кількості форми **A** та форми **B**.

Важливою характеристикою конформації «крісло» слугує його **жорсткість**, що добре відчувається під час маніпулювання з молекулярними моделями. Її наслідком є той факт, що без деформацій валентних кутів цю форму циклогексану на моделі неможливо перевести в будь-яку іншу.

Форма човна. Одним з можливих варіантів маніпулювання молекулярними моделями може бути форма човна циклогексану. Конформація «човен» має вищу енергію, ніж конформація «крісло». Через цю напругу форма човна нестійка (не є локальним мінімумом на кривій енергії). Конформація «твіст-човен», яку іноді називають «твіст» (група симетрії D_2) може бути отримана із форми човна незначним поворотом молекули навколо уявної осі, що з'єднує два однакові атоми Карбону (мал. 3, 4 на с. обкладинки 3).

Але форма човна у молекули циклогексану є винятково віртуальною. Немає жодного

об'єктивного доказу її реального існування. Сумарна енергія напруги у формі човна за розрахунками становить 6,8 ккал/моль.

Проте структурний фрагмент «човна» можна помітити в будові молекули норборнану, де «флагштокові» положення 1 – 4 з'єднані метиленовою групою. Така молекула є цілком реальною.

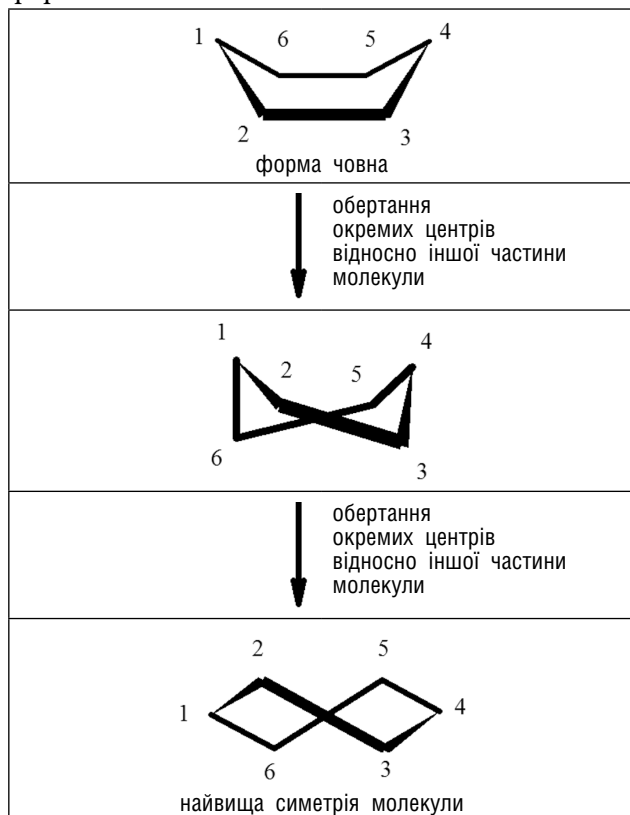


Це тверда кристалічна сполука з $t_{пл} = 88\text{ }^{\circ}\text{C}$. Напруження у фрагменті молекули форми човна компенсуються міцністю ковалентного зв'язку Карбон—Карбон.

На відміну від конформації «крісло» при маніпулюванні моделями форми човна можна помітити, що вона не жорстка, а гнучка. Із неї без деформацій валентних кутів, а лише обертанням навколо зв'язку С—С можна створити іншу форму і т. д.

«Твіст»-форма моделі циклогексану і є прямим наслідком такої гнучкості.

При спробах обертання окремих її центрів утворюється низка конформацій, з яких найвищу симетрію (D_2) має скривлена форма човна («твіст»-форма), що виникає під час проходження половини шляху між двома класичними формами човна.

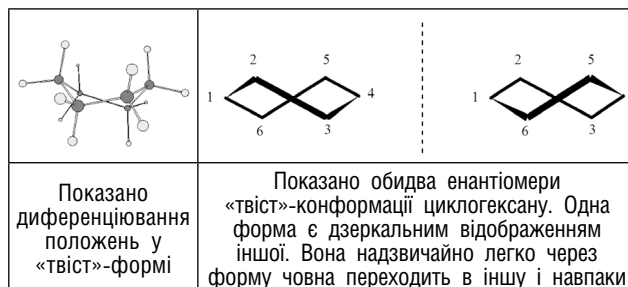


Утворення форми скривленого човна з форми човна

З переходом форми човна (7 ккал/моль) у форму скривленого човна ці атоми відхиляються від протистояння, при цьому дві пари метиленових груп виходять із затінених положень і, як наслідок, торсійне напруження в системі спадає до 5,3 ккал/моль.

Отже, внаслідок обертання моделі човна утворюється форма «скривлений човен» («твіст»-форма). Така зміна геометрії молекули супроводжується мінімізацією енергії системи.

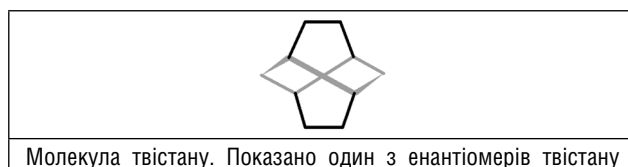
У скривленій формі човна розрізняють три типи зв'язків, що позначають як псевдоаксіальні (**a'**), псевдоекваторіальні (**e'**) та ізоклінальні (**i**).



Варто звернути увагу на те, що з елементів симетрії скривлений човен має тільки вісь симетрії (група D_2) і є хіральним⁷.

За енергією форма човна має не набагато вищу енергію за «твіст»-форму (різниця становить 1,5 ккал/моль), тому через сукупність нормальних коливань зв'язків С—С одна енантіомерна «твіст»-форма швидко переходить в іншу, і оптичної активності не спостерігається.

Але в сполуках, де скривлений човен є у складі місткової системи (наприклад, твістану), це спричиняє оптичну активність.



«Твіст»-форма циклогексану – це об'єктивна реальність. Її зафіксовано і вивчали методом інфрачервоної спектроскопії⁸. З'ясувалось, що її концентрація за кімнатної температури дуже мала (менш ніж 0,01 %), але при 1073 К вона може сягати 30 %. Швидке охолодження від 1073 К до 40 К призводить до «замерзання» «твіст»-конформації, яка згодом повільно перетворюватиметься на конформацію «крісло» з підвищенням температури.

Форма напівкрісла – це також один із можливих результатів маніпулювання моделями. Це перехідний стан (група симетрії C_2) між, як прийнято вважати, кріслом та твіст-човном. При цьому відбувається зменшення двох двограних кутів до нуля таким чином, що чотири послідовні атоми стають копланарними⁹, а інші два

атоми виходять із цієї площини (один вгору, інший назовні). У формі напівкрісла відбуваються повороти одного з двограних кутів форми крісла таким чином, що чотири із сусідніх атомів лежать в одній площині, а інші два атоми – в іншій площині (один вище і один нижче). Напівкрісло – напружена форма (мал. 5 на с. 3 обкладинки).

Напруження циклу у формі напівкрісла є найвищим серед усіх можливих форм циклогексанового кільця і становить у сумі 12,1 ккал/моль. Молекула може легко перемикатись між цими конформаціями, і лише дві з них – «крісло» та «твіст» – можна виділити в чистому вигляді.

Динаміка циклогексанового кільця. Молекула циклогексану може переходити з однієї стабільної форми в іншу без розриву кільця. Однак такі переходи відбуваються через інші стани, в яких кільце є напруженим, якщо, зокрема, чотири атоми Карбону підряд лежать у одній площині. Такі форми називають напівкріслом.

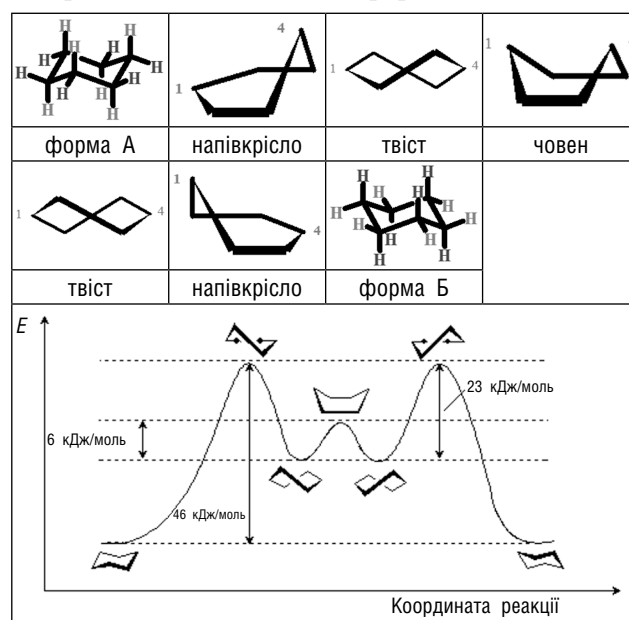
За кімнатної температури існує швидка рівновага між двома формами «крісло» циклогексану. Стан напівкрісла – перехідний у процесі внутрішньої конверсії між формами крісла та «твіст»-човна (мал. 6). Згідно із симетрією «твіст»-човна існують два енергетично еквівалентні шляхи, що ведуть до двох різних форм напівкрісла циклогексану.

Отже, на мінімумі внутрішня конверсія між двома формами крісла відбувається з такою послідовністю: «крісло» – «напівкрісло» – «твіст» – «напівкрісло» – «крісло». У ряду форм циклогексану стабільність знижується в такому порядку:

«крісло» > «твіст» > «човен» > «напівкрісло».

Як бачимо (мал. 6), спостерігаються два мінімуми енергії: глобальний, що пов'язаний з формами А та Б, і локальний, якому відпові-

дає «твіст»-форма. Також наявні два енергетичні максимуми: за абсолютний відповідає форма напівкрісла, за локальний – форма човна.



Мал. 6. Зміни внутрішньої енергії системи під час конверсії форми А циклогексану у форму Б

Для характеристики можливих станів циклогексанового кільця ми використовували термін *форма*, хоча в деяких підручниках помилково вживають термін *конформація* стосовно всіх форм молекул.

На прикладі циклогексану ми переконалися, що є форми, існування яких доведено, вони характеризуються мінімумами енергії (це форма крісла і «твіст»-форма), і тому цілком справедливо іменуються конформаціями. Є й перехідні стани, які допускаються при конверсії циклічної системи, характеризуються додатковим напруженням і тому називаються бар'єрами. Отже, справжніми конформаціями циклогексанового кільця є конформація «крісло» і конформація «твіст». Бар'єрами в конверсії циклу є форми напівкрісла та човна.

¹ **Ентальпія**, або теплова функція (від грец. *enthalpo* — нагріваю) — термодинамічний потенціал, що характеризує стан термодинамічної системи під час вибору як основних незалежних змінних ентропії (*S*) і тиску (*P*). Оскільки ентальпія зазвичай є важливішою характеристикою, ентропією часто можна знехтувати.

² Це, по суті, адіабатична бомба.

³ Конституція молекули — це порядок сполучення в ній атомів.

⁴ **Конформація** молекули (від лат. *conformatio* — форма, побудова, розташування) — просторове розташування атомів у молекулі.

⁵ Дифракційні методи, методи ядерного магнітного резонансу на ядрах ^1H або ^{13}C .

⁶ Температурі середовища 18 °C.

⁷ Будь-який об'єкт хіральний, якщо він не конгруентний своєму дзеркальному відображенню.

Конгруентність — це властивість геометричних фігур збігатися між собою за розміром і формою.

⁸ Висока симетрія твіст-форми визначає істотне зменшення характеристичних коливань (наприклад, порівняно з формою крісла або човна). І це дало змогу їх ідентифікувати в ІЧ-спектрах.

⁹ *Coplanar* (англ.) — копланарні, тобто розташовані в одній площині.