

углерода. Для того чтобы выразить различие между цис- и транс-изомерами, например, для случая 1,2-диметилциклогексана, можно ограничиться плоской шестиугольной формулой (рис. 8.9).

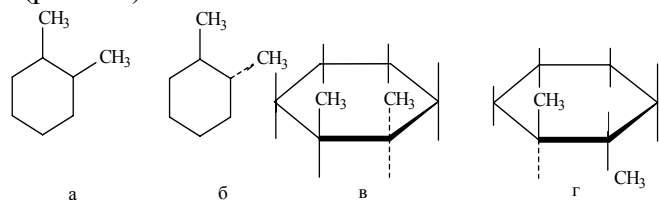


Рис. 8.9. Неконформационное изображение геометрических изомеров 1,2-диметилциклогексана.
а и в — цис-изомеры; б и г — транс-изомеры.

Но если необходимо выяснить другие стереоизомерные особенности, связи с заместителями должны быть изображены в соответствии с их аксиальной или экваториальной ориентацией в конформации кресла. Здесь следует обратить внимание на следующее: во-первых, на энергетические и структурные факторы, определяющие действительную предпочтительную конформацию, и, во-вторых, на возможность того, что два изображения, которые могут показаться различными, на деле являются идентичными (рис 8.10).

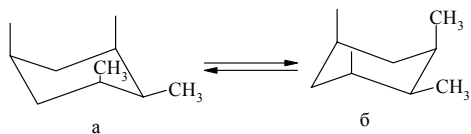
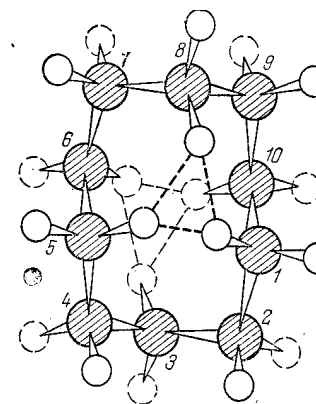


Рис. 8.10. цис-1,2-Диметилциклогексан.

В средних циклах (7-12 атомов С) нет «байеровского» и «питцеровского» напряжений. Но они тоже обладают повышенной энергией. Причиной этого является «внутримолекулярная теснота», которая приводит к тому, что несвязанные атомы располагаются на расстояниях, меньших сумм их вадер-ваальсовых радиусов. Некоторые атомы водорода, расположенные по разные стороны кольца, оказываются слишком сближенными и взаимно отталкиваются,

вследствие чего возникает трансаннулярное взаимодействие через кольцо. Особенно велик этот эффект в 9-11-членных циклах. Напряжение, возникающее при этом, называется «прелоговским».



Одна из важных отличительных особенностей средних циклов – возможность таких конформаций, в которых часть связей углеродных атомов направлена внутрь кольца. Такие связи называются интранулярными; связи, расположенные снаружи кольца – экстранулярными. Циклодекан в своей наиболее выгодной конформации имеет 6 интранулярных и 14 экстранулярных атомов водорода. Именно интранулярные атомы водорода и создают «внутримолекулярную тесноту» и ответственны за повышение энергии молекулы.

Циклы с числом звеньев более 12 обладают большей конформационной подвижностью. Вследствие почти свободного вращения вокруг связей С-С здесь не могут существовать цис-транс-изомеры. Большие циклы существуют в основном в виде вытянутых прямоугольников, составленных из зигзагообразных конформаций. Отсутствие высших циклов в составе нефти связано с малой вероятностью замыкания сильноудалённых концов алкановой молекулы.