

THE SMALL CYCLES

R. R. KOSTIKOV

The structure, synthesis and reactions of molecules containing small carbon ring as well as models of their electronic structure, bending bonds, strange energy and unsaturated properties are considered.

Обсуждаются строение, синтез и реакции молекул, содержащих малый углеродный цикл. Рассмотрены модели электронной структуры циклопропана, изогнутые связи, угловое напряжение и ненасыщенный характер малого цикла.

МАЛЫЕ ЦИКЛЫ

Р. Р. КОСТИКОВ

Санкт-Петербургский государственный университет

В 1865 году Ф.А. Кекуле для описания строения бензола предложил циклическую формулу. В дальнейшем при гидрировании ароматических углеводородов были получены насыщенные циклические углеводороды (циклоалканы). Однако простейший из них – циклопропан был получен только в 1881 году. Постепенно сформировались две ветви органической химии: исследование ациклических и циклических соединений. По современной классификации циклоалканы разделяются на следующие группы:

- малые циклы (3- и 4-членные);
- нормальные циклы (от 5- до 7-членных);
- средние циклы (от 8- до 11-членных);
- большие или макроциклы (12-членные и больше).

Особое место среди перечисленных типов занимают малые циклы. Высокая внутренняя энергия и необычная гибридизация атомов в этих структурах, а также то обстоятельство, что эти молекулы в определенном смысле являются промежуточными между устойчивыми молекулами и интермедиатами, вызывают к ним пристальный интерес как теоретиков, так и экспериментаторов.

Исторически развитие многих теоретических концепций органической химии (напряжение, ароматический характер, неклассические взаимодействия, гомо- и спиросопряжение) проходило стадию апробации на химии малых циклов (*гомосопряжение* – взаимное влияние кратных связей, разделенных двумя простыми связями; *спиросопряжение* – взаимное влияние кратных связей в спирициклических молекулах через спироатом, то есть общий для двух циклов). Дестабилизирующие эффекты, объединяемые термином *напряжение*, приводят к появлению специфических физических и химических свойств у этих соединений: ненасыщенный характер, способность взаимодействовать с π -системами (кратные связи, фенильные группы).

Кроме того, многообразные перегруппировки, легкость раскрытия цикла в изомерные ненасыщенные системы – все это определило широкое применение напряженных циклических систем в качестве строительных блоков (так называемых *синтонов*) для направленного синтеза органических молекул. Среди напряженных циклических молекул, содержащих трехчленный карбоцикл, широко встречаются различные медико-биологические препараты, а также средства защиты растений (гербициды, фунгициды и пестициды, среди последних наиболее известны природные и синтетические пиретроиды).

ВИДЫ НАПРЯЖЕНИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

В табл. 1 представлены значения теплот сгорания ($\Delta H_{\text{сгор}}$) и рассчитанные из них величины энергий напряжения (ЭН) циклоалканов.

Наблюдается сложная зависимость энергии напряжения от размера цикла, а именно максимальным напряжением обладают циклопропан и циклобутан, затем происходит снижение напряжения в циклопентане. Циклогексан оказался ненапряжен вовсе, то есть теплота сгорания одной метиленовой группы равна таковой в ациклическом ряду (157,5 ккал/моль). Далее наблюдается некоторое увеличение напряжения с максимальным значением напряжения в случае циклононана и затем понижение напряжения до нуля в циклопентадекане.

А. Байер в 1885 году, основываясь на тетраэдрическом строении атома углерода, сформулировал “теорию отклонения сил валентности” (так называемую теорию напряжения), основанную на том, что любое изменение валентного угла в молекуле приводит к ее дестабилизации¹. Согласно этому подходу, в малых циклах появляется угловое напряжение, поскольку валентный угол меньше тетраэдрического. Средние и большие циклы, имеющие плоскую форму, должны быть также напряжены, так как в них валентный угол больше тетраэдрического. Впоследствии было установлено, что все циклы с $n \geq 4$ имеют неплоское строение. Причиной этого являются как стремление сохранить устойчивую тетраэдрическую конфигурацию, так и торсионное и

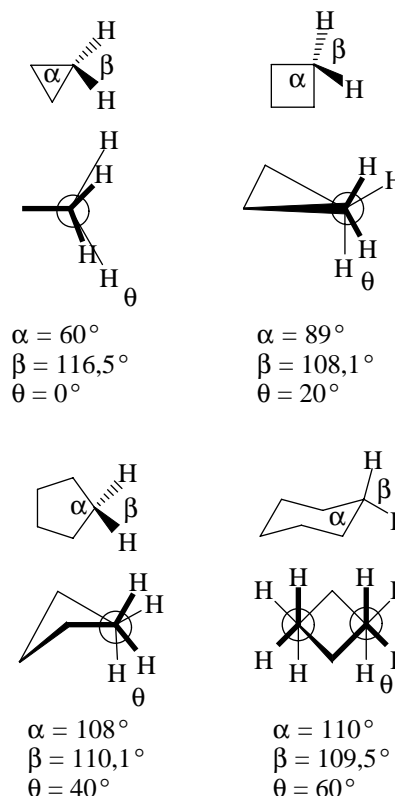
¹ Адольф Байер (1835–1917) – профессор Страсбургского и Мюнхенского университетов. Предложил теорию напряжения в циклах, ввел понятие о *цис-транс*-изомерии в циклах. Разработал промышленный метод синтеза природного красителя – индиго. Лауреат Нобелевской премии 1905 года.

Таблица 1. Теплота сгорания ($\Delta H_{\text{сгор}}$) и энергия напряжения (ЭН) циклоалканов (C_nH_{2n}) (в ккал/моль)

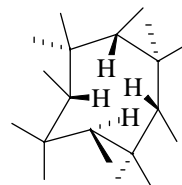
n	$\Delta\alpha^\circ$	$\Delta H_{\text{сгор}}$	ЭН	Вид напряжения в цикле
3	49,6	500,0	27,5	Угловое, торсионное
4	19,5	656,5	26,5	Угловое, торсионное
5	1,6	793,7	6,2	Торсионное
6	-10,4	945,0	0	Нет
7	-19,0	1108,7	6,2	Торсионное
8	-25,6	1269,6	9,6	Торсионное, трансаннулярное
9	-30,4	1430,1	12,6	Торсионное, трансаннулярное
10	-34,4	1587,3	12,3	Трансаннулярное
11	-37,8	1743,8	11,3	Трансаннулярное
12	-40,4	1894,0	4,0	Трансаннулярное
13	-42,8	2052,6	5,1	Трансаннулярное
15	-46,3	2364,3	1,8	Нет

Примечание. $\Delta\alpha^\circ$ – отклонение внутрциклического угла от тетраэдрического для плоского цикла; ЭН = $(\Delta H_{\text{сгор}}/n - 157,5)n$.

трансаннулярное отталкивание. Торсионное отталкивание зависит от диэдрального угла НССН (θ): оно максимально при $\theta = 0^\circ$ и минимально при $\theta = 60^\circ$. Таким образом, в циклопропане и циклобутане существует угловое и торсионное напряжение. В циклопентане – торсионное, а в циклогексане в форме кресла напряжение отсутствует. Значения валентных углов ССС (α) и НСН (β) и диэдральных углов НССН (θ), а также проекции Ньюмена для C_3 – C_6 циклоалканов показаны ниже:



В средних циклах проявляется трансаннулярное отталкивание между атомами водорода, что можно увидеть на примере циклодекана: в формуле выделены атомы водорода, расстояния между которыми меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов, что и создает напряжение в молекуле.



Би-, спиро- и полициклические системы, в особенности если они содержат малый цикл, более напряжены, чем моноциклы. Ниже приведены напряженные структуры, содержащие в своем составе малый цикл, и значения энергий напряжения (цифры в названиях бициклических углеводов и и

пропелланы указывают на число углеродных атомов в мостиках). Хотя некоторые из указанных структур чрезвычайно нестабильны, в настоящее время все они уже изучены:



Бицикло[1.1.0]бутан,
68,4 ккал/моль



Спиропентан,
63,6 ккал/моль



Бицикло[2.1.0]пентан,
54,6 ккал/моль



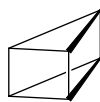
Бицикло[1.1.1]пентан,
66,6 ккал/моль



[1.1.1]Пропеллан,
121,6 ккал/моль



[3]Ротан,
120,6 ккал/моль



Призман,
>90 ккал/моль



Кубан,
157 ккал/моль



Тетраэдран,
>134 ккал/моль

Введение кратной связи в цикл также увеличивает напряжение, что проиллюстрировано следующими примерами:



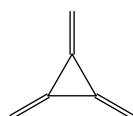
Циклопропен,
52,3 ккал/моль



Метиленциклопропан,
43,5 ккал/моль



Триафульвен,
>78 ккал/моль



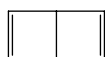
[3]Радиален,
>74 ккал/моль



Циклобутен,
28,4 ккал/моль



Циклобутадиеи,
105 ккал/моль



Бензол Дьюара,
59,7 ккал/моль

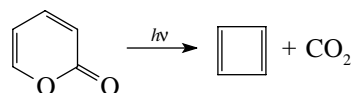


Бензвален,
>75 ккал/моль

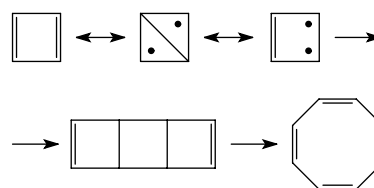
Среди приведенных выше молекул следует остановиться на изомерах состава C_6H_6 (призман, [3]радиален, бензол Дьюара, бензвален) и C_4H_4 (тетраэдран, циклобутадиеи, триафульвен). Первая группа углеводородов является изомерной бензолу. В прошлом веке при установлении строения бензола обстоя-

тельно обсуждались модели Ладенбурга (призман) и Дьюара, содержащие в своем составе малый цикл. Однако только в наше время указанные молекулы были получены и установлено, что они неустойчивы и не проявляют ароматических свойств. Призман, бензол Дьюара и бензвален при нагревании или в присутствии некоторых металлов (соли серебра, палладия) изомеризуются в бензол. Обратное же превращение наблюдалось лишь в одном случае: при фотооблучении бензола образуется некоторое количество бензвалена.

Углеводороды второй группы (C_4H_4) чрезвычайно неустойчивы, энергия напряжения в них заметно превышает прочность связей C—C, и по энергии они близки к изомерным бирадикалам. Циклобутадиеи, являющийся винилогом бензола, а также другой его винилог — циклооктатетраен долгое время являлись предметом упорных попыток синтеза. В 1905 году Вильштеттер в результате 17-стадийного синтеза получил циклооктатетраен и показал, что последний обладает свойствами полиненасыщенного углеводорода и в химическом отношении совершенно непохож на бензол¹. Многочисленные попытки получить циклобутадиеи оказались безуспешными. Только применение современной техники улавливания нестойких молекул в твердом аргоне (матрице) при 10 К позволило зафиксировать циклобутадиеи в следующей реакции и изучить его спектральные параметры:

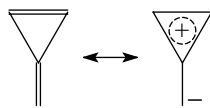


Однако он оказался необычайно неустойчив, что является следствием как *антиароматического* характера π -остова ($4n-\pi$ -электрона в цикле), так и большого углового напряжения цикла. В химическом отношении циклобутадиеи ведет себя как бирадикал, легко димеризуется в трициклический диен, который далее изомеризуется в циклооктатетраен:

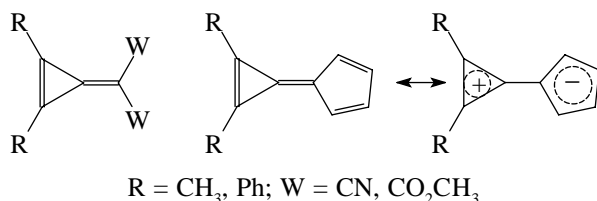


С теоретической стороны интересным является также триафульвен, обладающий высоким, но наименьшим среди приведенных углеводородов C_4H_4 угловым напряжением. Кроме того, в отличие от циклобутадиеи триафульвен стабилизирован взаимодействием π -электронов:

¹ Рихард М. Вильштеттер (1872–1942) — профессор Мюнхенского университета. Установил структуру ряда алкалоидов, синтезировал кокаин. Лауреат Нобелевской премии 1915 года.



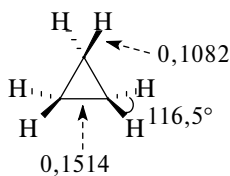
в результате переноса электронной плотности из цикла на метиленовую группу в трехчленном цикле образуется ароматическая циклопропенилиевая структура (2π -электрона в цикле), как показано в правой структурной формуле. Производные триафульвена, содержащие электроноакцепторные заместители W при метиленовом атоме углерода или циклопентадиенидную группу, оказались устойчивыми:



Последняя молекула интересна тем, что в ней происходит одновременное образование двух ароматических систем: в трехчленном цикле катиона циклопропенилия, а в пятичленном цикле аниона циклопентадиенилия.

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ЦИКЛОПРОПАНА

Длины связей и валентные углы в молекуле циклопропана, определенные методом газовой электрографии, приведены ниже. Длины связей $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$ в циклопропане оказались меньшими, чем в этане (0,1531 и 0,1095 нм соответственно), а валентный угол HCH больше (в этане $107,8^\circ$):



Рассмотрим современную модель электронного строения циклопропана, предложенную Коулсоном¹. Согласно квантовохимической теории, химическая связь между атомами возникает в результате взаимодействия электронов, расположенных на атомных орбиталях внешнего электронного уровня (валентных электронов). При этом математически энергия и распределение электронов в пространстве вокруг атома описываются с помощью волновых функций. Как известно, у “изолированного” атома углерода во внешнем слое имеются четыре электрона, располагающиеся на четырех атомных орбиталях двух типов: одна $2s$ -типа и три $2p$ -типа. В модели Коулсона предполагается, что при образовании хи-

¹ Чарльз А. Коулсон (1910–1974) – профессор Оксфордского университета. Развил молекулярно-орбитальную теорию сопряженных и напряженных систем.

мических связей атомом углерода “чистые” $2s$ - и $2p$ -атомные орбитали преобразуются в *гибридные атомные орбитали*. В этом случае волновая функция φ_i гибридной орбитали записывается как линейная комбинация волновых функций “чистых” атомных орбиталей s - и p -типа:

$$\varphi_i = s + \lambda_i p.$$

При этом угол θ_{ij} между i -й и j -й гибридными атомными орбиталями не может быть меньше 90° и легко определяется по следующей формуле:

$$1 + \lambda_i \lambda_j \cos \theta_{ij} = 0,$$

где $\lambda_{i(j)}$ – коэффициент смешения орбиталей. Квадрат его указывает на число p -орбиталей, которые надо смешать с одной s -орбиталью для получения гибридной атомной орбитали данного типа. В согласии с этой формулой валентные углы для атомов углерода в первом (sp^3 , то есть насыщенном), втором (sp^2 , например в этилене) и третьем (sp , как в ацетилене) валентном состоянии равны соответственно $109^\circ 28'$, 120° и 180° . Атомы углерода во втором и третьем валентном состоянии, кроме гибридных атомных орбиталей, имеют также соответственно одну или две “чистые” p -орбитали.

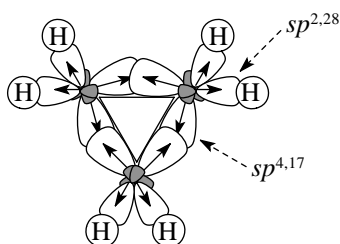
Прочность связей определяется эффективностью перекрывания и типом атомных орбиталей. Так, если при образовании σ -связи гибридные орбитали перекрываются вдоль линии, связывающей два атома, то при образовании π -связи перекрывание p -орбиталей осуществляется вне линии связи. Отсюда очевидно, что σ -связи должны быть более прочными, чем π -связи. Кроме того, прочность σ -связи увеличивается с повышением доли s -орбитали в гибридной атомной орбитали.

В циклопропане, согласно модели Коулсона, стремление к максимальному перекрыванию внутрициклических (*эндо*) атомных орбиталей углерода (образующих связи $\text{C}-\text{C}$) приводит к изменению их гибридизации в сравнении с гибридизацией sp^3 -типа. Гибридизация *эндо*-циклических атомных орбиталей углерода изменяется под влиянием двух факторов.

Перекрывание *эндо*-циклических орбиталей в циклопропане в отличие от ненапряженных молекул не может осуществиться по линии, связывающей два атома (поскольку при этом межорбитальный угол θ_{ij} будет меньше 90° , см. выше). То есть по характеру перекрывания связи $\text{C}-\text{C}$ в циклопропане занимают промежуточное положение между σ - и π -типами. Таким образом, межорбитальный угол θ_{ij} будет меньше тетраэдрического, что приведет к увеличению в *эндо*-циклических орбиталях доли p -электрона (см. приведенную выше формулу) и удлинению связи $\text{C}-\text{C}$. К тому же, как сказано выше, увеличение доли p -электрона в гибридной орбитали понижает прочность σ -связи.

Оптимальным вариантом для *эндо*-циклических орбиталей, согласно расчету, оказался межорбитальный угол ССС (θ), равный 104° , а гибридизация орбиталей — $sp^{4,17}$ -типа. Построенные таким образом орбитали действительно направлены не вдоль линии, связывающей атомы углерода в цикле, а под углом и были названы *изогнутыми* или “банановыми”.

Увеличение доли *p*-электронов в *эндо*-циклических орбиталях должно привести к уменьшению их доли в *экзо*-циклических орбиталях, образующих связи с атомами водорода. Таким образом, атомы углерода в трехчленном цикле имеют два типа атомных орбиталей (на схеме направления, по которым образуются σ -связи, показаны сплошными стрелками): *эндо*-циклические орбитали в сравнении с атомными орбиталями sp^3 -типа содержат больший вклад *p*-электрона, а *экзо*-циклические орбитали — повышенную долю *s*-электрона. При этом валентный угол НСН в циклопропане должен быть равен 116° , что точно соответствует наблюдаемому в циклопропане:



Такая модель предсказывает для циклопропана в сравнении с нормальными циклами меньшую прочность связей С—С (проявление “углового напряжения”), большую прочность связей С—Н, а также способность трехчленного цикла вступать во взаимодействие с π -заместителями (кратными связями или фенильными группами).

НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ МОЛЕКУЛ, СОДЕРЖАЩИХ МАЛЫЙ ЦИКЛ

Особое электронное строение трехчленного цикла предопределяет появления специфических реакций, в которых связи С—С разрушаются. Циклоалканы являются изомерами алкенов. При этом если циклопропан и циклобутан термодинамически менее, то циклопентан и циклогексан более стабильны соответствующих алкенов (табл. 2). Наблюдаемые переходы циклоалканов и алкенов находятся в согласии величинами $H_{\text{изом}}$. Так, циклопропан при нагревании до 100°C над Al_2O_3 изомеризуется в пропен. Изомеризация циклопропана может быть осуществлена также в присутствии некоторых металлов (Pt, Pd, Ni). Напротив, в присутствии тех же катализаторов при высоких температурах циклогексан образуется из гексена.

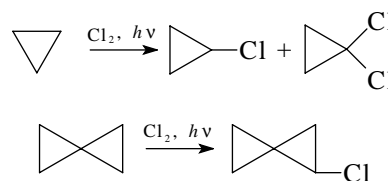
В химическом отношении циклопропаны ведут себя аналогично олефинам. Так, при пропускании циклопропана с водородом над никелевым катали-

Таблица 2. Теплота изомеризации циклоалканов $(\text{CH}_2)_n$ в 1-алкены ($\Delta H_{\text{изом}}$) и теплота гидрирования до алканов ($\Delta H_{\text{гидр}}$) (в ккал/моль)

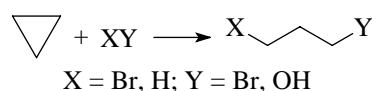
n	$\Delta H_{\text{изом}}$	$\Delta H_{\text{гидр}}$
3	7,81	37,81
4	6,04	36,34
5	-13,20	17,00
6	-19,80	10,30

затором при 80°C образуется пропан, а на платине эта реакция проходит при комнатной температуре. Для гидрогенолиза циклобутана в *n*-бутан требуется более высокая температура ($> 120^\circ\text{C}$). Пяти- и шестичленные циклоалканы не гидрируются (см. величины $\Delta H_{\text{гидр}}$), а при высокой температуре претерпевают дегидрирование в ароматические углеводороды.

Свободнорадикальное хлорирование циклопропана или спиропентана проходит аналогично хлорированию метана с образованием продуктов замещения водорода на хлор:

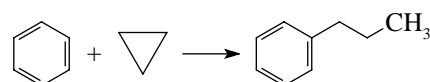


Связь С—С в циклопропане, так же как и связь С=С, активна по отношению к *электрофильным* реагентам. Хорошо известна способность циклопропанов реагировать с бромом аналогично олефинам с образованием 1,3-дибромпропана. Реакция циклопропана с галогеноводородами приводит к 1-галогенопропанам, а гидратация циклопропана, катализируемая серной кислотой, дает *n*-пропиловый спирт:

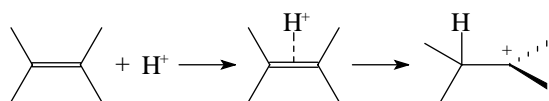


Однако в отличие от олефинов циклопропаны не реагируют с перманганатом калия на холоде.

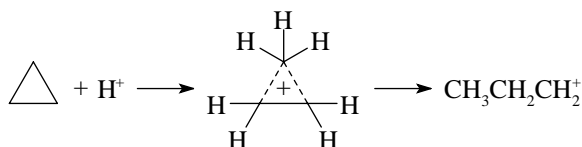
При реакции циклопропана с бензолом в присутствии хлорида алюминия получен *n*-пропилбензол:



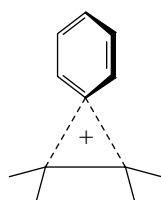
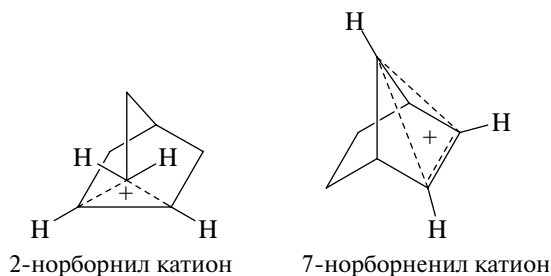
Как известно, взаимодействие протона с кратной связью начинается с образования π -комплекса, который далее преобразуется в карбениевый ион, претерпевающий дальнейшую реакцию с анионом, с кратной связью другой молекулы олефина, отщепление протона или изомеризацию в другой карбениевый ион:



В случае циклопропана протон присоединяется к атому углерода, что приводит к образованию пятикоординированного атома углерода, то есть карбониевого иона. Этот ион относится к группе *неклассических* ионов (то есть ионов, строение которых не может быть описано в рамках классической теории строения органических соединений). Затем ион превращается в классический первичный пропильный катион:

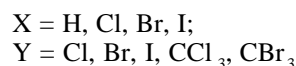
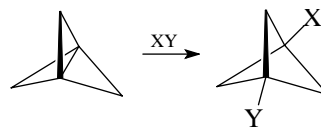
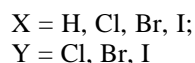
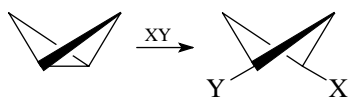


В ряде случаев неклассические ионы стабильнее классических. Известными примерами устойчивых неклассических ионов, содержащих трехуглеродный цикл, являются 2-норборнильный, 7-норборненильный и фенииевый катионы:



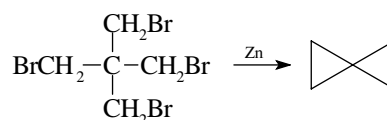
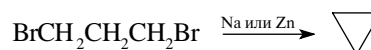
Фенииевый катион

Полициклические системы, включающие малый цикл, более активны, чем моноциклические молекулы. Так, применение модели Коулсона к бициклобутану или к [1.1.1]пропеллану предсказывает, что диагональная связь в них должна обладать почти чистым *p*-характером ($sp^{2.4}$) и наименьшей прочностью. Действительно, радикальные, электрофильные и нуклеофильные реагенты легко реагируют с указанными углеводородами с образованием продуктов присоединения по диагональной связи:

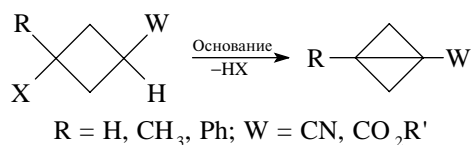


СИНТЕЗ МОЛЕКУЛ, СОДЕРЖАЩИХ ТРЕХ- ИЛИ ЧЕТЫРЕХЧЛЕННЫЙ ЦИКЛ

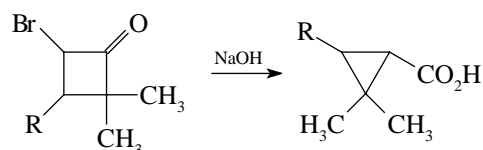
Синтетически важные методы получения напряженных циклических систем включают классические методы 1,ω-элиминирования. Так, при действии натрия или цинка на 1,3-дибромпропан был получен циклопропан. Густавсон¹ из тетрабромнеопентана и цинка впервые получил спиропентан:



При 1,3-элиминировании HX (X = Cl, Br, I, R'SO₂) замещенных циклобутанов под действием оснований впервые было получено первое производное бицикло[1.1.0]бутана:



Для получения замещенных циклопропанкарбонных кислот можно применить реакцию α-галогенциклобутанов с щелочами (перегруппировка Фаворского²), сопровождающуюся сужением четырехчленного цикла до трехчленного:



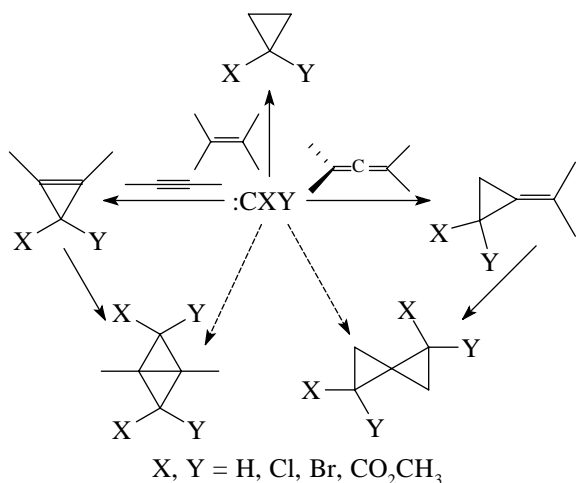
Имеются также специальные методы образования малых циклов путем согласованных реакций циклоприсоединения и циклизации.

Для получения систем, содержащих трехчленный цикл, большое распространение получили

¹ Гавриил Г. Густавсон (1843–1908) – профессор Петровской академии. Обнаружил каталитический эффект галогенидов алюминия при галогенировании бензола.

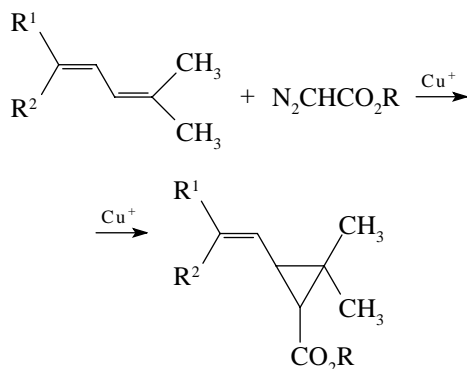
² Алексей Е. Фаворский (1860–1945) – профессор Петербургского университета. Разработал синтезы на основе ацетилена и изучил механизмы реакций с их участием.

реакции с участием двухвалентных углеродных частиц – карбенов:



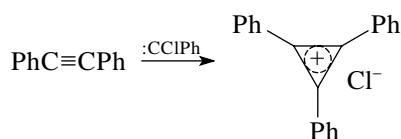
Присоединение карбенов к связи C=C в этиленах приводит к циклопропанам, из алленов получают метиленициклопропаны и спиропентаны, ацетилены в этой реакции переходят в циклопропены или бициклобутаны, как изображено ниже (подробнее об образовании и свойствах карбеновых частиц см.: Костиков Р.Р. Двухвалентный углерод // Соросовский Образовательный Журнал. 1995. № 1. С. 66–73).

На основе реакции карбенов с сопряженными диенами, приводящей к образованию винилциклопропановых систем, разработан промышленный метод получения эфиров хризантемовой кислоты и ее аналогов (пиретроидов), являющихся ценными пестицидами:

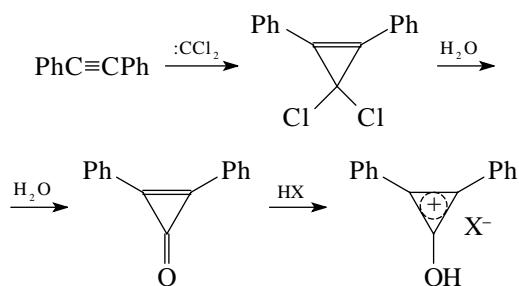


R¹ = R² = Me; R¹ = R² = Cl; R¹ = CF₃, R² = Cl

Реакция фенилхлоркарбена с дифенилацетиленом использована для получения первого производного катиона циклопропенилия – простейшей небензоидной ароматической системы:

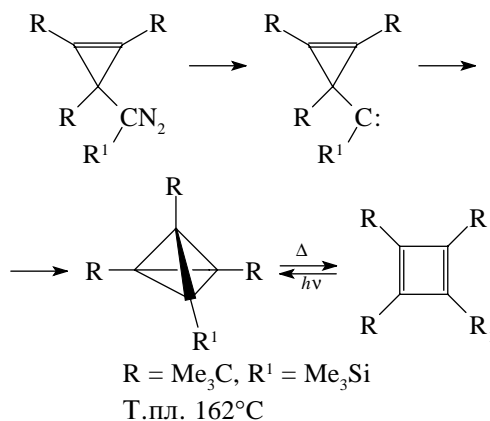


При взаимодействии того же ацетилена с дихлоркарбеном образуется замещенный дихлорциклопропен, который под действием воды превращается в дифенилциклопропенон. Этот кетон обладает уникальными свойствами. Прежде всего, несмотря на то что энергия напряжения в нем превышает 70 ккал/моль, он разрушается с выделением оксида углерода и дифенилацетилена лишь при нагревании выше температуры плавления (>120°C). Дипольный момент кетона (6,5 D) почти вдвое превышает таковой для кетонов алифатического ряда. Кроме того, минеральные кислоты реагируют с кетоном с образованием устойчивых солей. Причиной наблюдаемых особых свойств является стремление трехчленного цикла в кетоне заряжаться положительно, то есть образовывать ароматический катион циклопропенилия:

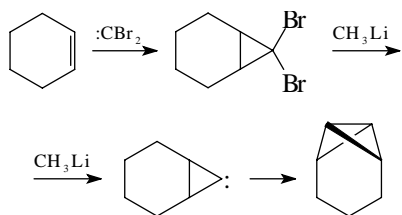


Внутримолекулярная реакция карбена с кратной связью может привести либо к полициклической конденсированной системе, либо к циклопропену производному.

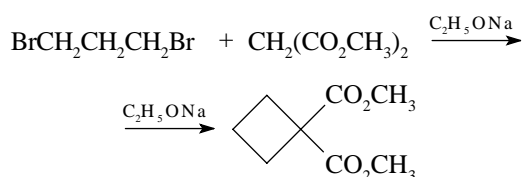
По приведенной ниже схеме, включающей распад диазосоединения с образованием карбена, далее претерпевающего внутримолекулярное присоединение по кратной связи, был получен устойчивый замещенный тетраэдр. Последний обратимо может переходить в стабильное производное циклобутадиена:



Внутримолекулярное внедрение карбена в C–H-связь также может использоваться для синтеза полициклических молекул, содержащих трехчленные циклы:

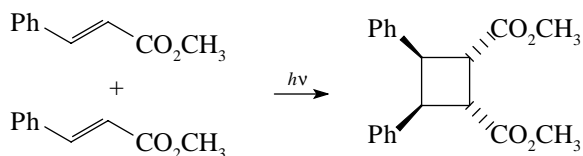


Примером образования четырехчленного цикла путем 1,4-элиминирования может служить первый синтез циклобутанкарбоновых кислот, впервые осуществленный Перкином¹ в 1885 году:

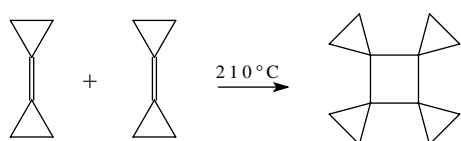


Для получения четырехчленного цикла большое распространение получила реакция [2 + 2]-циклоприсоединения с участием кратных связей.

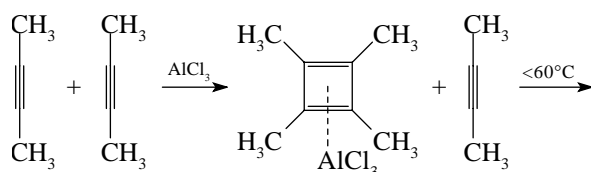
Так, фотодимеризация эфиров коричных кислот, проходящая под действием солнечного света и обнаруженная еще в прошлом веке, приводит к образованию эфиров циклобутандикарбоновых кислот:



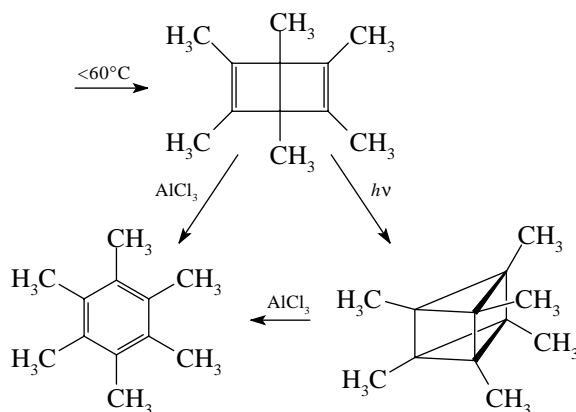
Напряженные двойные связи (например, в бисциклопропилене) способны вступать в термическую реакцию димеризации с образованием циклобутанового кольца, как показано ниже:



[2 + 2]-димеризация ацетиленов, катализируемая солями металлов, приводит к образованию стабилизированного в виде комплекса циклобутадиена, который далее вступает в [4 + 2]-циклоприсоединение с третьей молекулой ацетилена:

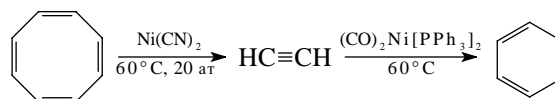


¹ Уильям Г. Перкин-младший (1869–1929) – профессор Эдинбургского и Оксфордского университетов. Разработал синтез производных циклопропана и циклобутана.



Так, 2-бутин в присутствии хлорида алюминия при температуре не выше 60°C тримеризуется в гексаметилбицикло[2.2.0]гекса-2,5-диен (бензол Дьюара). Фотолит последнего приводит к образованию гексаметилпризмана. Полученные углеводороды очень лабильны и при нагревании в присутствии солей металлов выше 60°C превращаются в гексаметилбензол.

Циклотри- и тетрамеризация ацетилена в присутствии никелевых катализаторов, приводящая к бензолу или циклооктатетраену соответственно, также проходит с участием комплексов циклобутадиена с металлом:



Химия малых циклов – интенсивно развивающийся раздел органической химии. Трех- или четырехуглеродный циклы являются уникальными фрагментами, которые за счет своего значительного напряжения способны к необычным структурным превращениям с расширением и перегруппировкой малого цикла. Варьирование заместителей и активирование ими напряженного цикла приводят к множеству новых селективных превращений, которые положены в основу некоторых современных синтетических приемов с использованием реагентов, содержащих малый цикл (циклопропены, бисциклобутаны, циклобутадиены и др.).

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Керн Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. М.: Химия, 1981. Кн. 1. С. 14–15.
2. Терней А. Современная органическая химия. М.: Мир, 1981. Т. 1. С. 255–273.
3. Марч Дж. Органическая химия. М.: Мир, 1987. Т. 1. С. 77–82; Т. 2. С. 33–50.

* * *

Рафаэль Равилович Костиков, доктор химических наук, профессор Санкт-Петербургского государственного университета. Область научных интересов: карбены, ядерный магнитный резонанс, органический синтез. Автор более 200 статей и трех учебников.