

ются четыре экваториальные связи С-Н и четыре аксиальные. Из четырёх оставшихся связей две направлены наружу от кольца («бушпритные» связи), а две — внутрь кольца в направлении друг к другу («флагштоковые») (рис. 8.7).

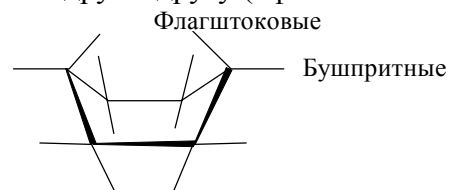


Рис. 8.7. Расположение связей в конформации ванны для циклогексана.

При сравнении конформации кресла и ванны обнаруживается важное различие, состоящее в том, что в форме ванны имеется заслонение атомов водорода, а также отталкивание двух «флагштоковых» атомов водорода, в то время как в конформации кресла заслонения нет и все атомы водорода кольца находятся в скошенной конфигурации. В соответствии с этим из названных двух конформации более устойчивой является форма кресла, примерно на 7 ккал/моль ($29,3 \cdot 10^3$ Дж/моль).

Конформация искаженной ванны (твист-форма) на 5 ккал/моль ($20,93 \cdot 10^3$ Дж/моль) менее устойчива, чем форма кресла. Большая устойчивость твист-конформации по сравнению с формой ванны обусловлена уменьшением отталкивания между «флагштоковыми» атомами водорода, обеспечиваемого закручиванием ванны. Конечный результат рассмотрения относительной устойчивости этих трех форм заключается в следующем: в образце циклогексана при обычной температуре концентрация конформации кресла гораздо выше, чем твист-конформации, а концентрация последней выше концентрации конформации ванны, вклад которой довольно мал.

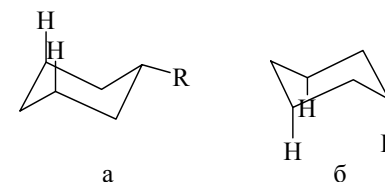


Рис. 8.8. Аксиальный заместитель в конформации а в значительной степени взаимодействует с водородом или другой группой в положении 3; в случае экваториального заместителя в конформации б это взаимодействие отсутствует.

Превращение одной конформации кресла циклогексана в другую ничего не меняет, так как обе они идентичны. Но уже в случае монозамещенных циклогексанов, не говоря уже о более сложных производных, такое превращение вызывает стереоизомерный переход, поскольку аксиальные связи одной конформации кресла становятся экваториальными связями в другой и, наоборот, экваториальные связи одной — аксиальными связями другой. Если заместитель достаточно объёмист, то такое изменение может сопровождаться заметным выделением или поглощением энергии в зависимости от того, переходит группа из аксиальной ориентации в экваториальную или, наоборот, из экваториальной в аксиальную. Конформация алкилциклогексана, в которой алкильная группа присоединена в экваториальном положении, энергетически предпочтительнее конформации с аксиальным расположением. В первой отсутствуют сильные 1,3-взаимодействия с атомами водорода, имеющиеся в последней (рис. 8.8). На деле различие в стабильности двух конформации зависит, конечно, от природы заместителя. Это различие будет определять только соотношение конформации, имеющиеся при данной температуре, поскольку энергетический барьер для взаимопревращения конформаций слишком низок для того, чтобы можно было выделить стереоизомеры.

Для ди- и полизамещенных циклогексанов возникает и реализуется возможность геометрической изомерии, если только группы не расположены при одних и тех же атомах