

## Неон в металлоорганическом окружении

Будучи пятым по распространенности во Вселенной (а также в земной атмосфере!), крайне инертный неон до настоящего времени не удавалось наблюдать ни в одном органическом или металлоорганическом окружении, не говоря уже о химических соединениях. Даже гелий ученые смогли поместить внутрь фуллеренов и исследовать различными методами в виде соединений He@C<sub>60</sub> и He@C<sub>70</sub> еще в 2013 году (Япония). Более того, история науки распорядилась так, что неон оказался последним химическим элементом, для которого было подобрано подходящее кристаллическое окружение. Теперь к 94-м химическим элементам, надежно охарактеризованным методами структурной химии, можно добавить последний, 95-й (Рис. 1).

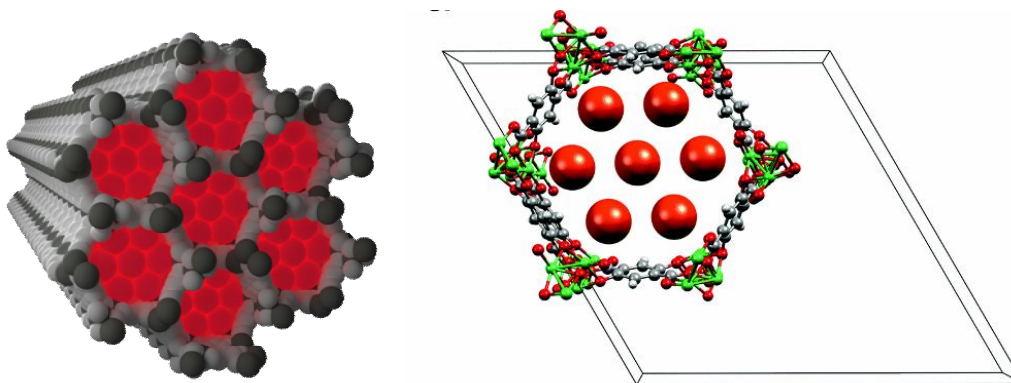
H 1940																	He 2013																														
Li 1956	Be 1951											B 1948	C 1924	N 1936	O 1936	F 1950	Ne																														
Na 1940	Mg 1968											Al 1961	Si 1948	P 1946	S 1943	Cl 1942	Ar 1980																														
K 1941	Ca 1948	Sc 1968	Ti 1962	V 1961	Cr 1951	Mn 1952	Fe 1945	Co 1952	Ni 1937	Cu 1952	Zn 1948	Ga 1963	Ge 1966	As 1940	Se 1941	Br 1937	Kr 2002																														
Rb 1949	Sr 1949	Y 1967	Zr 1963	Nb 1969	Mo 1960	Tc 1965	Ru 1959	Rh 1962	Pd 1955	Ag 1943	Cd 1957	In 1958	Sn 1961	Sb 1953	Te 1954	I 1940	Xe 1988																														
Cs 1965	Ba 1951	(La)	Hf 1974	Ta 1973	W 1955	Re 1963	Os 1962	Ir 1965	Pt 1940	Au 1937	Hg 1951	Tl 1967	Pb 1959	Bi 1967	Po	At	Rn																														
Fr	Ra	(Ac)	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo																														
<table border="1"> <tbody> <tr> <td>La 1968</td> <td>Ce 1963</td> <td>Pr 1967</td> <td>Nd 1965</td> <td>Pm (1967)</td> <td>Sm 1969</td> <td>Eu 1969</td> <td>Gd 1968</td> <td>Tb 1983</td> <td>Dy 1971</td> <td>Ho 1969</td> <td>Er 1959</td> <td>Tm 1982</td> <td>Yb 1969</td> <td>Lu 1971</td> </tr> <tr> <td>Ac (1977)</td> <td>Th 1970</td> <td>Pa 1959</td> <td>U 1959</td> <td>Np 1970</td> <td>Pu 1998</td> <td>Am 1969</td> <td>Cm 2007</td> <td>Bk (1970)</td> <td>Cf 2010</td> <td>Es</td> <td>Fm</td> <td>Md</td> <td>No</td> <td>Lr</td> </tr> </tbody> </table>																		La 1968	Ce 1963	Pr 1967	Nd 1965	Pm (1967)	Sm 1969	Eu 1969	Gd 1968	Tb 1983	Dy 1971	Ho 1969	Er 1959	Tm 1982	Yb 1969	Lu 1971	Ac (1977)	Th 1970	Pa 1959	U 1959	Np 1970	Pu 1998	Am 1969	Cm 2007	Bk (1970)	Cf 2010	Es	Fm	Md	No	Lr
La 1968	Ce 1963	Pr 1967	Nd 1965	Pm (1967)	Sm 1969	Eu 1969	Gd 1968	Tb 1983	Dy 1971	Ho 1969	Er 1959	Tm 1982	Yb 1969	Lu 1971																																	
Ac (1977)	Th 1970	Pa 1959	U 1959	Np 1970	Pu 1998	Am 1969	Cm 2007	Bk (1970)	Cf 2010	Es	Fm	Md	No	Lr																																	
Frequency of observation		>100,000	10,000 – 99,999	5,000 – 9,999	1,000 – 4,999	100 – 999	1 – 99	0	Ne																																						

**Рис. 1.** Периодическая система элементов, показывающая год первого наблюдения кристаллической структуры соответствующего элемента в органическом или металлоорганическом окружении. Цветовая шкала внизу показывает частоту наблюдения элемента (количество структур) в Кембриджской базе структурных данных.

Почему ученые, наконец, обратили свое внимание на неон? Дело в том, что этот благородный газ, традиционно использующийся в мире с 1920-х гг. в неоновой рекламе, в последнее время интенсивно работает на благо человека при производстве полупроводниковых материалов методом фотолитографии, для чего просто незаменимы неоновые лазеры. Чтобы сдерживать рост цен на этот элемент, требуются более простые и эффективные методы селективной абсорбции и выделения неона.

Одними из лучших абсорбентов в настоящее время считаются синтетические заменители неорганических цеолитов, так называемые металлоорганические каркасы (по англ. MOF). Эти пористые гибридные органо-неорганические материалы действуют как молекулярное сито – размеры пор и каналов легко настроить методами молекулярного дизайна и, таким образом, подобрать наиболее эффективный материал для каждого конкретного газа, даже если этот газ находится в смеси с другими молекулами или атомами. Совместная команда ученых из Кембриджского кристаллографического центра (Великобритания) и Аргоннской национальной лаборатории (США) поймала и исследовала структуру атомарного неона внутри многогранных пор металлоорганического каркаса, состоящего из атомов никеля и остатков 2,5-дигидрокситерефталевой кислоты (условное обозначение NiMOF-74).

Сложность в изучении структуры полученного комплекса, брутто-формулу которого можно записать как (C<sub>8</sub>H<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)<sub>n</sub>·nNe, добавляла крайне низкая способность атомов неона рассеивать рентгеновские лучи из-за небольшого числа электронов вокруг ядра элемента. Тем не менее, благодаря высокому давлению, низкой температуре и мощному источнику излучения структурное исследование оказалось успешным, и каждый атом неона удалось локализовать с высокой точностью. Рис. 2 дает некоторое представление об устройстве такого комплекса и условиях эксперимента.



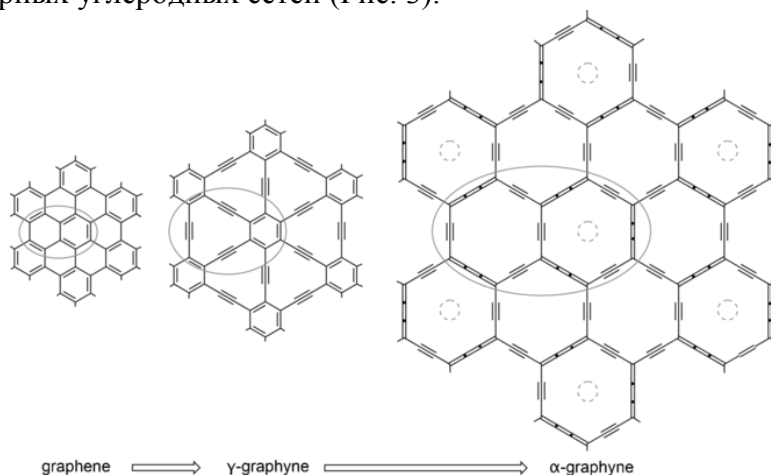
**Рис. 2.** Экспериментально наблюдаемые атомы неона (красные) внутри пор NiMOF-74 при 100 К и давлении неона 100 атм.

Ценность исследованию придает и тот факт, что атомы неона внутри шестигранных каналов предпочитают *координироваться* с атомами никеля: многочисленные взаимодействия Ni...Ne при низкой температуре гораздо сильнее, чем просто слабый контакт и лежат в пределах 3.22–3.39 Å. При таких параметрах рассчитанная энергия поверхностной адсорбции достаточно низка для практического удаления газа при последующей декомпрессии и не превышает 20 кДж/моль. Таким образом, мы стали свидетелями не только первой структуры, содержащей неон, но и глубже проникли в особенности поведения инертных элементов в присутствии переходных металлов.

[*Chem. Commun.*, **2016**, 52, 10048–10051]

### карбо-Нафталин

Традиционно, производные нафталина составляют значительную часть молекул, синтезируемых с той или иной целью на кафедре органической химии ЮФУ. Этот бициклический фрагмент знаком многим студентам химического факультета (теоретически осваивающим азы органической химии) и сотрудникам (в ходе синтеза, например, нафталиновых "протонных губок", перимидинов, бензо[g]индолов). Но можно ли модифицировать само нафталиновое ядро? Оказывается, можно, и вопрос этот связан с весьма актуальным направлением в синтетической органической химии, супрамолекулярной химии и, вообще, химии материалов – химическим дизайном двумерных углеродных сетей (Рис. 3).



**Рис. 3.** Последовательная карбо-меризация графена (graphene) с получением  $\gamma$ - и  $\alpha$ -графинов (graphyne). В каждом случае указан наименьший сочлененный фрагмент.

Первый представитель ряда, графен, уже достаточно хорошо изучен и даже использован для создания проводящих материалов в гибкой электронике. Его наименьший сочлененный фрагмент – тот самый бицикл нафталин, образующий бесцветные прозрачные кристаллы с характерным запахом. Вследствие электронной делокализации в графене присутствует только один тип С–С связей ("полуторная" или ароматическая связь). "Расширенные" варианты графена построены с использованием дополнительных ацетиленовых мостиков между каждой парой  $C(sp^2)$ – $C(sp^2)$

углеродных атомов и называются графин(ы).  $\gamma$ -Графин содержит уже три (!) типа химических связей и химически довольно активен, а вот  $\alpha$ -графин, к синтезу которого стремятся многие ученые, представляет собой более гомогенный материал, все локальные фрагменты которого хорошо сопряжены, а электронная делокализация приводит к существованию только двух типов химических связей. В  $\alpha$ -графине  $C(sp)$  углеродных атомов в три раза больше, чем  $C(sp^2)$ , а его наименьший сочлененный фрагмент, *карбо*-нафталин, до сих пор неизвестен.

Недавно группа французских исследователей объявила о синтезе первого кольцевого *карбо*-мера нафталина с арильными заместителями,  $C_{32}Ar_8$  ( $Ar = \textit{para-n}$ -пентилфенил). Синтетикам пришлось преодолеть ряд неудачных попыток (в статье описаны три из них) и проблему быстрого падения растворимости все более сложных молекулярных структур, образующихся в ходе синтеза. В итоге был найден альтернативный 19-стадийный вариант, исходящий из триалкилсилилацетиленов, *para-n*-пентилбензоил-хлорида и металлоорганических реагентов. Изящные передовые приемы ацетиленовой химии, включая последовательные стадии [8+10]-макроциклизации привели к устойчивой молекуле с брутто-формулой  $C_{120}H_{120}$ , немного растворимой в хлороформе и хлористом метиле с образованием синих растворов ( $\lambda_{max}$  592 нм, конечное поглощение до 770 нм) и дающей сине-черные кристаллы (Рис. 4).

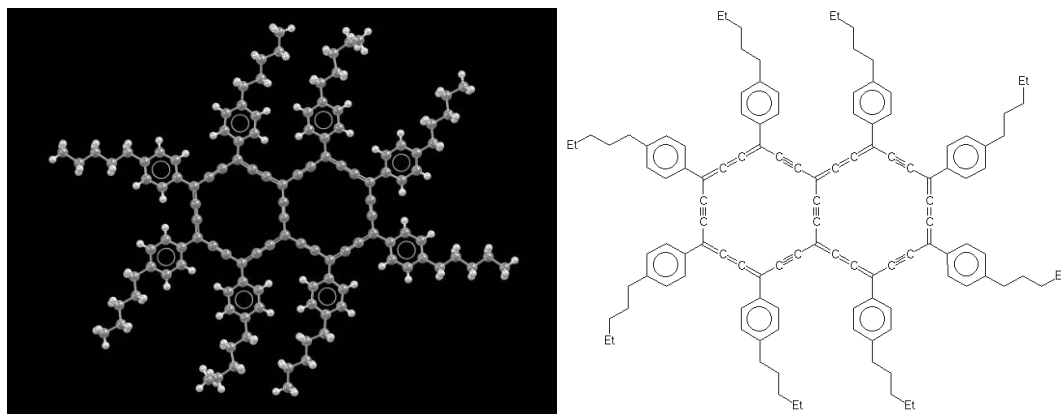
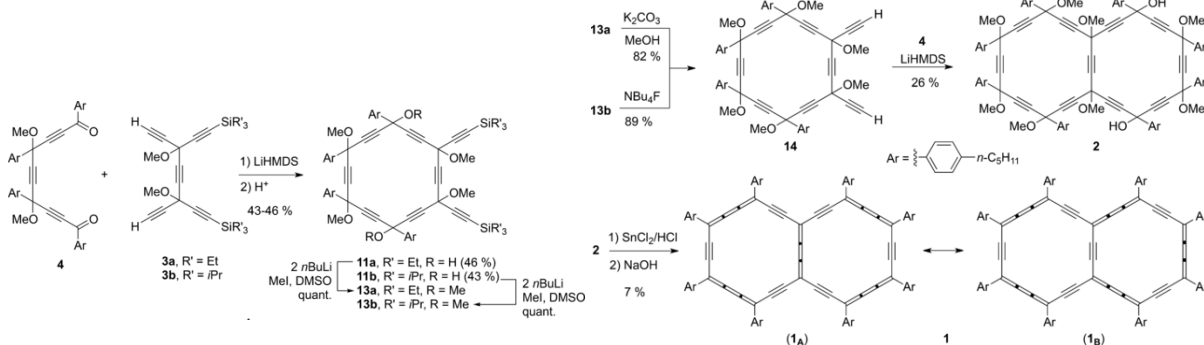


Рис. 4. Молекулярная структура (193 К) и химическая диаграмма первого производного *карбо*-нафталина.

Заключительные химические превращения представлены на следующей схеме.



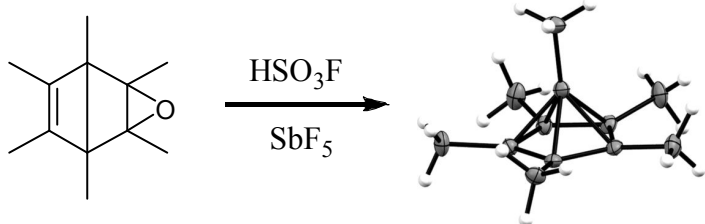
Современная ацетиленовая химия позволяет решать задачи любой сложности. Как видно, взаимодействие полиацетилена **14** с гексаметилдисилазидом лития (LiHMDS) и дикетоном **4** приводит к *карбо*-декалину **2** (26%; теоретически смесь 130 диастереоизомеров). Последняя стадия – восстановительная ароматизация – выглядит очень просто (реагент  $SnCl_2/HCl$ ), но дает на практике всего 7% ожидаемого продукта **1**, который был отделен хроматографией на силикагеле от множества сопутствующих веществ благодаря глубокой синей окраске. Центральное *карбо*-нафталиновое ядро соединения **1** ароматично из-за суперпозиции двух  $C_{18}$  и одного  $C_{30}$  кольцевых электронных токов (резонансные структуры **1A**  $\leftrightarrow$  **1B**). Химические сдвиги двух центральных  $C(sp^2)$  и двух центральных ацетиленовых  $C(sp)$  атомов углерода равны, соответственно,  $\delta_C$  105 и 79 м.д. (позиции именно этих углеродов из-за того, что их

всего по два атома в молекуле, пришлось долго "выискивать" с привлечением методов твердофазного ЯМР и теоретических расчетов)! Средняя длина связи С–С в карбо-нафталиновом бицикле 1.333 Å, а сам бицикл практически плоский, что подтверждает и структурную ароматичность нового аналога нафталина. Таким образом, надежды на реальное существование α-графинового аллотропа углерода вполне оправданы, а его свойства могут оказаться совершенно интригующими.

[*Angew. Chem., Int. Ed.*, **2016**, 55, 15133–15136]

## Шестикоординированный углеродный атом

Четырехвалентный углерод и плоская шестиугольная структура бензола – фундаментальные аксиомы органической химии, разработанные Кекуле более 150 лет назад. Любимое развлечение современных химиков – находить исключения из этих правил. На этот раз немецкие специалисты смогли выделить дикатион  $C_6(CH_3)_6^{2+}$ , в котором один из гексакоординированных атомов углерода связан исключительно с другими углеродными атомами.



Дикатион получается растворением при низкой температуре эпоксида гексаметилбензола Дьюара в суперкислотной смеси  $HSO_3F/SbF_5$  и кристаллизуется в форме гексафторантимоната при последующем добавлении безводного HF. Структурный анализ органической соли состава

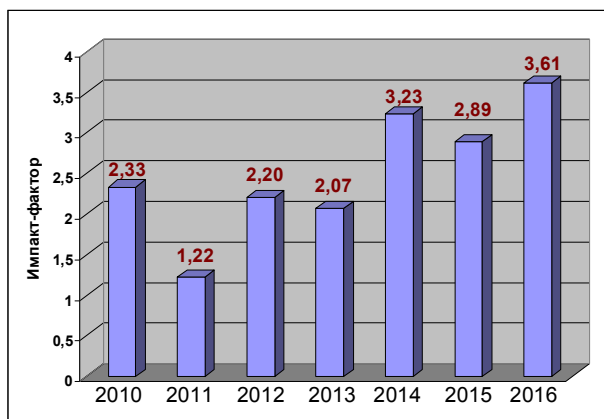
$C_6(CH_3)_6^{2+}(SbF_6^-)_2 \cdot HSO_3F$  подтверждает пентагонально-пирамидальное строение дикатиона. Разумеется, из-за агрессивной реакционной среды все эксперименты проводили в тефлоновой посуде, а спектры ЯМР  $^1H/^{13}C/^{19}F$  записаны в тефлоновой ампуле при  $-60^\circ C$ .

[*Angew. Chem., Int. Ed.*, **2017**, 56, 368–370]

## Так держать!



► Несмотря на финансовые и экономические трудности, задержки с закупкой реактивов, штатную напряженность, средний импакт-фактор журналов, в которых публикуются сотрудники кафедры органической химии ЮФУ в целом продолжает расти (результат за последние 7 лет – на диаграмме справа; значение 3.00 считается хорошим мировым уровнем). Очевидно, качество и глубина идей, более тщательная проработка материала статей занимают не последнее место на фоне указанных выше факторов.



► 14 февраля были проведены выборы по конкурсу по 5 ставкам среди преподавателей химического факультета. По итогам конкурса рекомендовано продлить контракты двум сотрудникам нашей кафедры: О.В. Дябло (1 ст. доцента, 5 лет), Н.В. Висторобский (0.75 ст. старшего преподавателя, до 30 июня 2017 г.).

► С 6 марта по 19 мая 2017 г. молодой сотрудник кафедры к.х.н. М.П. Власенко будет находиться в научной стажировке на Естественнонаучном факультете Антверпенского университета (Бельгия) в рамках проекта РФФИ, связанного с синтезом хиральных органических оснований.



Ее мы радостно встречаем,  
И прославлять весну не лень,  
Недаром даже отмечаем  
Весною дивный Женский день!

Выпуск подготовлен проф. В.А. Озерянским, 27 февраля 2017 г.