Ацетилен как источник жизни

Что мы знаем об ацетилене? Даже ученик 10 класса ответит, что это простейший непредельный углеводород класса алкинов, имеющий брутто-формулу C_2H_2. Это бесцветный газ (т.кип. –83.6 °С), в чистом виде – без запаха. Ацетилен - достаточно опасен, т.к. обладает высокой горючестью и образует взрывоопасные смеси с воздухом в широком интервале концентраций (2.4–83% по объему).

В условиях лаборатории ацетилен был открыт случайно Эдмундом Дэви в 1836 году. Исследователь пытался получить калий путем нагревания карбоната калия с углем при высокой температуре. В результате, очевидно, образовывался карбид калия K_2C_2, который, реагируя с водой, и давал ацетилен. Применяемый сегодня “карбидный способ” получения ацетилена (взаимодействие CaC_2 с водой) был предложен Фридрихом Велером в 1862 году. В промышленности сначала из карбоната кальция получают оксид кальция (негашёную известь) и затем сплавляют его с коксом в электропечах при 2500–3000 °С. На заключительной стадии карбид обрабатывают водой. Основным недостатком процесса является высокий расход электроэнергии: 10000–11000 кВт·ч на 1 тонну ацетилена. Однако получаемый ацетилен имеет высокую степень чистоты 99.9%. Поэтому даже в промышленности в некоторых случаях прибегают именно к этому методу (например, так получают ацетилен для газовой сварки). “Карбидный способ” приобретает все большую актуальность и по мере истощения запасов углеводородного сырья. Современные промышленные методы получения ацетилена основаны на пиролизе и электрокрекинге метана. При этом ацетилен образуется совместно с этиленом и примесями других углеводородов.

Атомы углерода в ацетилене связаны тройной связью и находятся в *sp*-гибридном состоянии. Этому соответствует валентный угол в 180°, т.е. все атомы в этой молекуле расположены на одной прямой. Длина C≡C связи в ацетилене равна 0.121 нм, а C–H связь имеет длину 106 нм. В C≡C связи заключена огромная энергия (835 кДж/моль). Именно поэтому химия ацетилена столь разнообразна и включает реакции окисления, восстановления, присоединения электрофилов и нуклеофилов. При этом присоединение электрофилов происходит труднее, чем к менее ненасыщенному этилену. А вот нуклеофильное присоединение, напротив, протекает относительно быстрее. Эти многочисленные реакции имеют важное синтетическое значение, в том числе промышленное. *sp*-Гибридные атомы углерода обладают более высокой электроотрицательностью, чем sp^2-C и sp^3-C, поэтому связи C–H в ацетилене гораздо более кислые (pK_a 24), чем в этилене (pK_a 44). Благодаря этому ацетилен легко образует соли – ацетилениды. Ацетилен может служить как σ-, так и π-лигандом в комплексах переходных металлов.

О том, что, возможно, Вам неизвестно. Ацетилен присутствует лишь в минорных, следовых количествах в земной атмосфере (0.02–0.08 млрд. доли) и, по-видимому, имеет антропогенное происхождение (основной источник – выхлопные газы двигателей внутреннего сгорания). В океане и грунте ацетилена еще меньше. Ацетилен обнаружен в межзвездных газовых облаках и в большом количестве присутствует на Титане (спутнике Сатурна). Атмосферу Титана рассматривают как модель атмосферы Земли, существовавшей приблизительно 4 млрд. лет назад. Ацетилен, присутствующий в верхних слоях атмосферы Титана, предположительно, является продуктом фотохимического превращения метана. Более того, космический зонд Кассини-Гюйгенс обнаружил на Титане “углеводородные” озера, содержащие 76–79% этана, 7–9% пропана, 1–5% метана, 2–3% HCN, 1% бутена, 1% бутана и 1% ацетилена.

Схожесть атмосфер Титана и ранней Земли привели к гипотезе о том, что ацетилен как источник углерода и энергии сыграл свою роль в происхождении жизни на Земле. Этому, по мнению ученых, способствовало два фактора - богатая энергия C≡C связи и достаточно высокая растворимость ацетилена в воде (47.2 mM, для сравнения растворимость O_2, H_2 и N_2 приблизительно 1 mM). В подтверждение этой гипотезы в 1979 году были выращены бактерии *Nocardia rhodochrous* на ацетилене как единственном источнике углерода и энергии в присутствии кислорода. В 1985 году из бактерий *Pelobacter acetylenicus* был выделен фермент ацетилен-гидратаза (АН), катализирующий присоединение одной

молекулы воды к C≡C связи ацетилена с образованием ацетальдегида (реакция гидратации ацетилена, катализируемая солями Hg(II), известна нам как реакция Кучерова). Известна еще одна энзиматическая реакция ацетилена – восстановление ацетилена до этилена с помощью нитрогеназы.

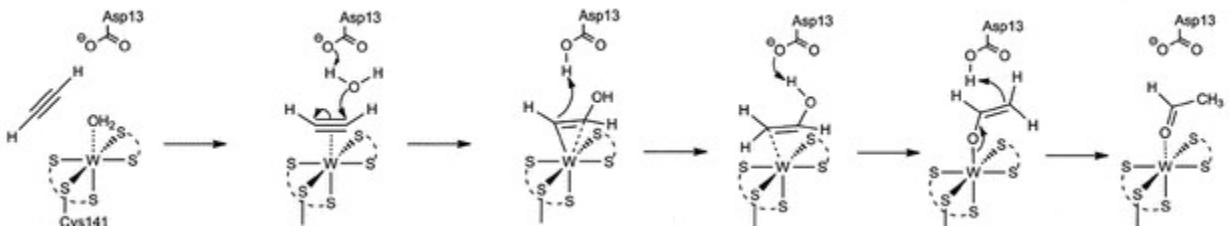
В процессе жизнедеятельности *P. Acetylenicus* ацетилен превращается в приблизительно равные количества этанола и ацетата, а также небольшие количества ацетальдегида. Т.е. ацетальдегид подвергается диспропорционированию, превращаясь в условиях организма в ацетилфосфат через ацетил-CoA (ацетил-кофермент А). Ацетат-киназа переносит затем фосфатную группу от ацетилфосфата к молекуле АДФ, превращая последнюю в АТФ и освобождая ацетат. Это единственная консервирующая энергию стадия ферментации ацетилена бактериями *P. Acetylenicus.*

$$HC{\equiv}CH + H_2O \longrightarrow CH_3CH{=}O \qquad \Delta G_0 = -119.9\ kJ\ mol^{-1}$$

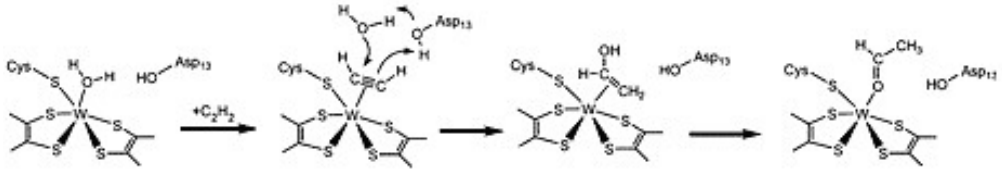
$$CH_3CH{=}O + H_2O \longrightarrow CH_3CH_2OH + CH_3COO^- + H^+ \qquad \Delta G_0 = -17.3\ kJ\ mol^{-1}$$

Исследования, в том числе и рентгеноструктурные, показали, что в активном центре фермента ацетилен-гидратаза (АН) присутствует ион W(IV), координированный четырьмя атомами серы дитиоленовых фрагментов кофакторов P_{MGD} и Q_{MGD}, а также одним атомом серы цистеинового остатка (Cys141). Шестая координационная вакансия занята молекулой воды. Геометрия этого комплекса близка к октаэдрической. В превращении ацетилена участвует и соседний с активным центром фермента остаток аспарагиновой кислоты (Asp13). Точный механизм ферментативного превращения ацетилена в ацетальдегид пока неизвестен. Ниже приведены два из нескольких предполагаемых. В обоих случаях ацетилен занимает координационную вакансию воды, образуя η^2-ацетиленовый π-комплекс. Далее (*путь А*) аспартат депротонирует молекулу воды и обеспечивает нуклеофильную атаку гидроксид-иона на C≡C связь, активированную за счет координации с металлическим центром. Аспарагиновая кислота участвует затем в таутомеризации винилового спирта. Второй механизм (*путь В*) предусматривает синхронное протонирование тройной связи и нуклеофильную атаку молекулы воды, т.е. ближе к электрофильному присоединению.

Путь А:



Путь В:



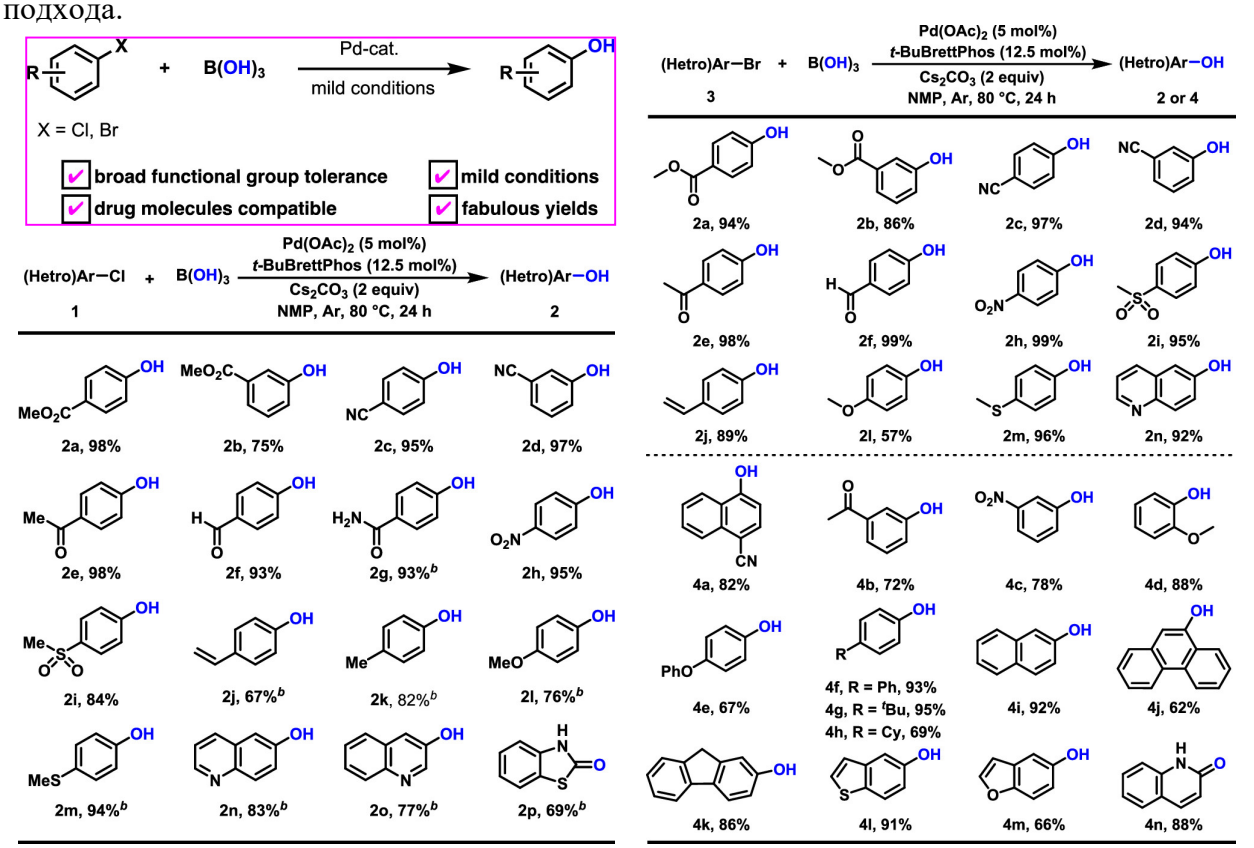
Конечно, со временем ученые разгадают и эту загадку. Однако, согласитесь, сам факт жизни на ацетилене достаточно любопытен.

(по материалам F. ten Brink. Living on acetylene. A Primordial Energy Source. *In* Peter M. H. Kroneck and Martha E. Sosa Torres (ed.). The Metal-Driven Biogeochemistry of Gaseous Compounds in the Environment. Metal Ions in Life Sciences. Springer, 2014. Vol.14. Chapter 2. pp. 15–35. doi:10.1007/978-94-017-9269-1_2).

А.В. Гулевская

Борная кислота как источник гидроксильных групп. Наряду с классическими методами синтеза фенолов (например, гидролиз сульфокислот и арилгалогенидов, гидроксилирование анилинов по Зандмейеру, кумольный процес, окисление металларенов), в инструментарий современного химика все чаще входят каталитические процессы, среди которых наиболее популярны медь- и палладий-катализируемые реакции.

Специально подобранные катализаторы и их спутники-лиганды повышают выходы фенолов, не затрагивают лабильные функциональные группы, что позволяет проводить постмодификацию биологически активных структур и сложных органических молекул (т.е. вводить группу OH в самом конце синтеза). Яркой находкой 2020 года стал тот факт, что источником гидроксильной группы в таких реакциях может служить удобная в обращении *борная кислота*. Как показали китайские химики, большое число разнообразных по строению ароматических хлоридов и бромидов способно с высоким выходом превращаться в фенолы в каталитическом цикле, аналогичном реакции Сузуки-Мияуры. Ниже приведены условия реакции и некоторые субстраты/продукты нового подхода.

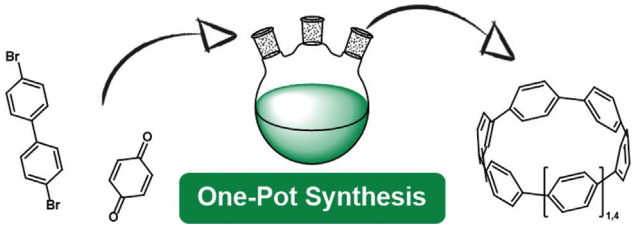


[b]100 °C, 14 h. Практически те же выходы получаются, если заменить экзотический Cs_2CO_3 на более традиционный K_2CO_3.

С учетом того, что органические хлориды и бромиды составляют заметную нишу в повседневной лабораторной практике, предложенный метод может стать весьма востребованным у химиков-органиков. Интересно, если вместо $B(OH)_3$ использовать ее алкиловые эфиры, не будут ли здесь получаться сразу не менее востребованные алкоксипроизводные?

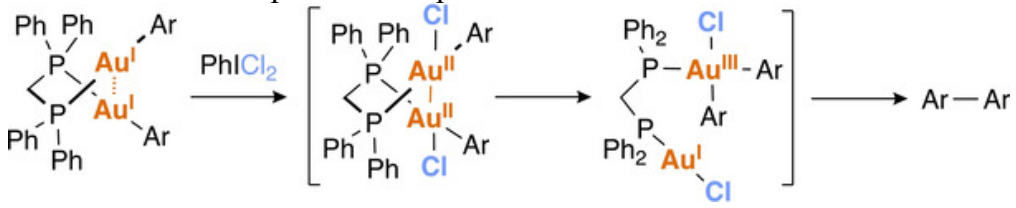
(по материалам *Org. Lett.*, **2020**, *22*, 8470)
В.А. Озерянский

"Золотой" подход к синтезу циклопарафениленов. Получение сложных структур из относительно доступных реагентов, в минимальное число стадий и с максимальным выходом – так выглядит "идеальный синтез" в мечтах каждого химика. Вместе с тем трудные в синтетическом плане молекулы встречаются часто даже в рамках одной научной лаборатории (здесь каждый может что-то вспомнить из своей практики). Таков, например, класс [*n*]циклопарафениленов ([*n*]CPP) – простейших сегментов углеродных нанотрубок, построенных из *пара*-сочлененных бензольных колец. Форма молекул напоминает нано-обручи, которые пространственно напряжены из-за вынужденного изгиба фениленовых фрагментов. Это не мешает эффективному круговому π-сопряжению. Так, [6]CPP и [9]CPP – твердые вещества, соответственно, красного и зеленого цвета с очень простыми



ЯМР ^{1}H и ^{13}C спектрами. Уникальная геометрия циклопарафениленов потребовала от химиков немалой креативности в синтезе (предложено около 20 подходов начиная с 2008 года), однако многие методы отличались длительностью, многостадийностью или низким общим выходом (не более 0.1%). Понятно, что более напряженные маленькие молекулы (*n* = 5–7) порождают больше синтетических проблем.

Новый подход, предложенный японскими исследователями, основан на том, что биядерные арил-Au(I) комплексы с дифосфиновыми лигандами способны к восстановительному элиминированию биарилов при их окислении $PhICl_2$. Механизм реакции включает окислительное хлорирование двух Au(I) центров, внутримолекулярную миграцию арильного лиганда с образованием хлор(диарил)-Au(III) центра и 1,1-восстановительное элиминирование биарила.

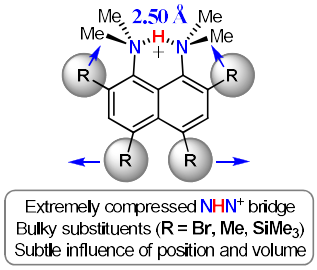


Ожидания химиков оправдались, когда в качестве арильной компоненты решено было взять *4,4'-бифенилендибороновую кислоту*, реакция которой с диауратным комплексом привела к новому треугольному макроциклическому соединению с шестью атомами Au(I). При проведении реакции в тройной смеси толуол/спирт/вода это "скрученное" соединение выпадает в осадок в чистом виде (охарактеризовано методами ЯМР и РСА). Его дальнейшее окислительное хлорирование при комнатной температуре в среде ДМФА в течение суток дает [6]циклопарафенилен с высоким выходом. Примечательно, что на одной хроматографической колонке можно выделить не только [6]CPP, но и исходный хлорированный биядерный Au(I) прекурсор, который можно использовать повторно.

(по материалам *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*, 22928)
В.А. Озерянский

Новости кафедры

- Кафедра органической химии не только достойно завершила 2020 год, но и удачно начала новый 2021 год. В январе вышла статья с участием аспирантки Дарьи Тонкоглазовой (D.I. Tonkoglazova, A.V. Gulevskaya, K.A. Chistyakov, O.I. Askalepova. Synthesis, crystal structures and properties of carbazole-based [6]helicenes fused with an azine ring. *Beilstein J. Org. Chem.* **2021**, *17*, 11–21. https://doi.org/10.3762/bjoc.17.2).
- Наши особые поздравления аспиранту Андрею Марченко, первая статья которого принята к печати в высокорейтинговом научном журнале:



Ozeryanskii V.A., Marchenko A.V., Pozharskii A.F., Filarowski A., Spiridonova D.V. – Combination of “buttressing” and “clothespin” effects for reaching the shortest NHN hydrogen bond in proton sponge cations – *J. Org. Chem.*, **2021**, *86*, in press (doi:10.1021/acs.joc.0c03008)