Многократный твистинг

Одновременно две группы химиков сообщили о синтезе макроциклических органических молекул-ремней с топологией ленты Мёбиуса. Химики из Японии разработали метод энантиоселективного синтеза скрученных ремней с помощью хирального родиевого катализатора, а их коллеги из Сингапура, Китая и Японии опубликовали первый синтез полностью сопряженного трижды скрученного мёбиусовского ремня. Обе статьи (10.1038/s44160-023-00318-2, 10.1038/s44160-023-00317-3) опубликованы в журнале *Nature Synthesis*.

Из-за своей геометрии циклические молекулы с топологией Мёбиуса обладают значительной энергией напряжения – и поэтому их сложно синтезировать. Если в одной и той же реакции может получиться обычная циклическая молекула или мёбиусовская лента, то основным продуктом всегда будет простой цикл без скручиваний. Это еще более характерно для сопряженных молекулярных ремней, в которых кратные связи и молекулярные фрагменты предпочитают быть в одной плоскости, а не скручиваться.

Несмотря на эти трудности, химики уже научились синтезировать полностью сопряженные молекулярные цепочки и ремни с мёбиусовской топологией. Однако примеров многократно скрученных мёбиусовских ремней с полностью сопряженной системой связей не было известно до сих пор.

О синтезе такого вещества недавно рассказали химики под руководством У Цзи Шаня (Wu Jishan) из Национального университета Сингапура. Они провели реакцию Сузуки с двумя ациклическими исходными соединениями, а получившуюся скрученную цепочку замкнули в ремень. В результате с выходом около 30% образовался трижды скрученный углеродный ремень с топологией Мёбиуса, причем все ароматические кольца в его структуре оказались сопряженными друг с другом. Полученное вещество в виде рацемата было охарактеризовано структурно и разделено на два оптических изомера с помощью жидкостной хроматографии с хиральным сорбентом.

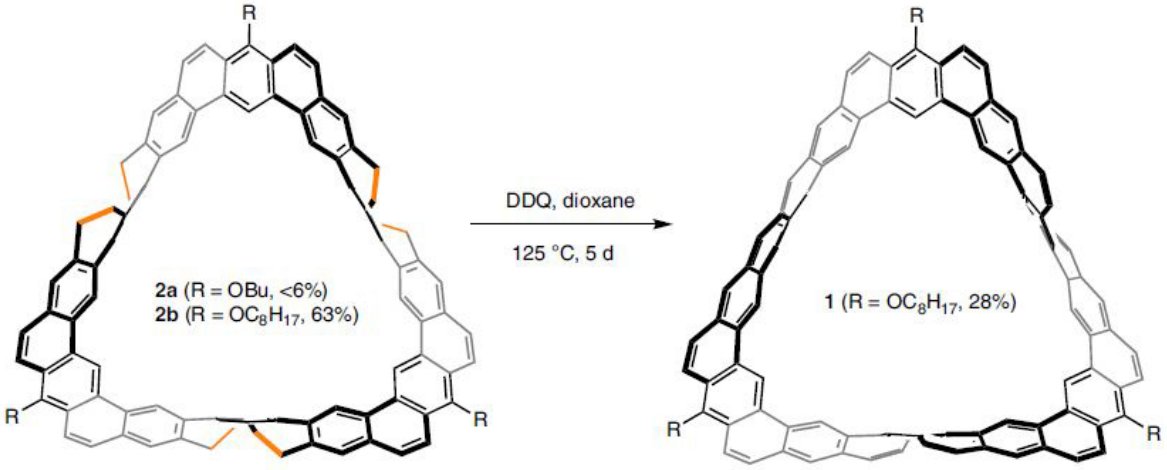
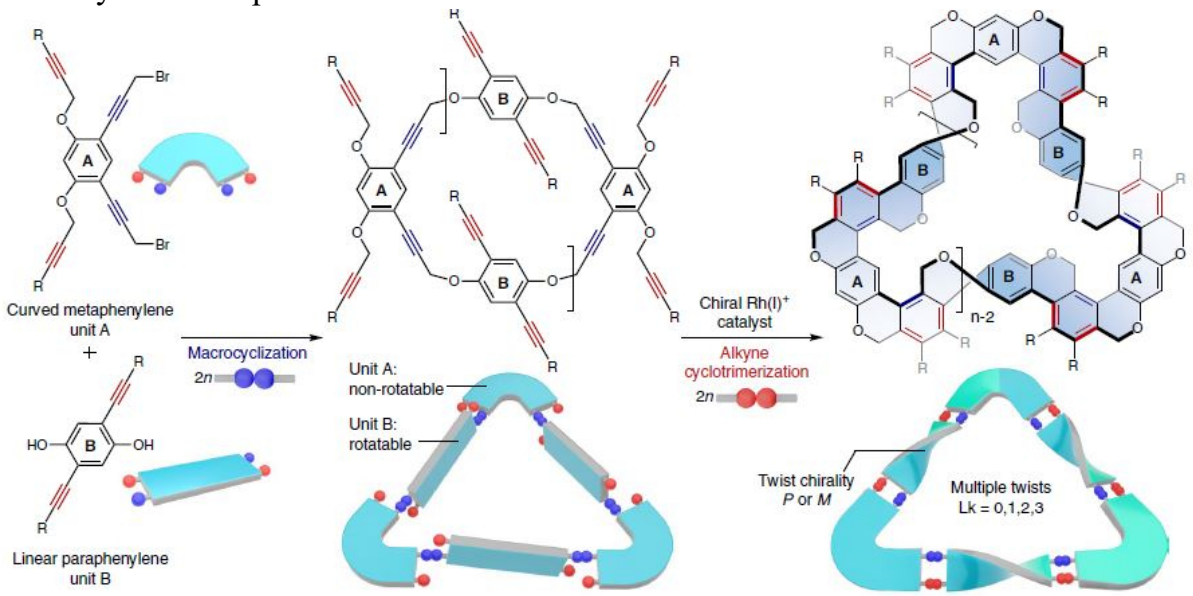


Схема последней реакции в синтезе трижды скрученного мёбиусовского ремня, содержащего 24 сопряженных бензольных кольца Wei Fan et al. / *Nature Synthesis*, 2023

Другая группа исследователей под руководством Кена Танаки (Ken Tanaka) из Токийского технологического института занялась схожей проблемой. Ученые решили найти способ получать мёбиусовские ленты в виде одного оптического изомера, то есть энантиоселективно. Для этого пришлось воспользоваться реакцией тримеризации, катализируемой фосфиновыми комплексами родия.

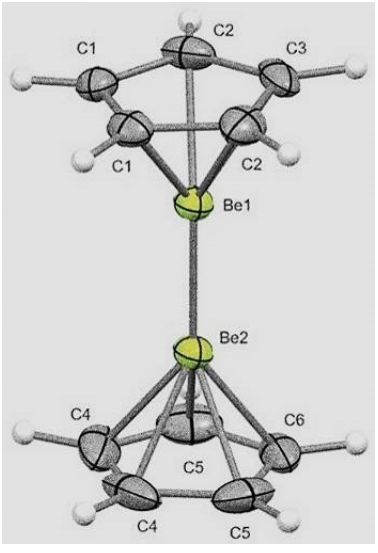
Комплекс родия с хиральным фосфином был смешан с несколькими предварительно полученными циклическими полиинами – молекулами с несколькими тройными связями в структуре. В результате замыкания циклов образовались углеродные ремни с разным количеством и конфигурацией скручиваний. Так, энантиомерный избыток в синтезе трижды скрученного мёбиусовского ремня составил 86%, а в синтезе дважды скрученного немёбиусовского ремня 96%.



Общая схема синтеза ремней с применением хирального катализатора
Juntaro Nogami et al. / *Nature Synthesis*, 2023

Таким образом, одна группа химиков впервые получила трижды скрученный полностью сопряженный молекулярный ремень, а вторая – разработала общий метод энантиоселективного синтеза молекулярных ремней с разной топологией и составом. Эти открытия помогут другим группам исследователей конструировать молекулярные объекты с заданными оптическими свойствами. Вместе с тем они показывают, что для современной химии остается все меньше невозможностей.

Дибериллоцен – первое соединение с ковалентной связью Be–Be



Исходя из бериллоцена, британские химики разработали способ синтеза дибериллоцена CpBeBeCp (Cp, циклопентадиенильный анион) – сэндвичевого соединения бериллия(I), в котором два атома металла связаны друг с другом и с двумя циклопентадиенильными кольцами. Работа опубликована в журнале *Science* (10.1126/science.adh4419).

Большинство людей, которые слышали о бериллии, знают о нем как о структурном компоненте изумрудов. Его молекулярная химия более неясна, но вызвала десятилетия споров о том, можно ли уговорить этот элемент соединиться с самим собой. Действительно, соединения бериллия изучены меньше, чем

соединения всех остальных нерадиоактивных элементов. Это связано с токсичностью как самого металла (особенно при вдыхании его мелкой крошки), так и его солей. Особенно плохо изучены металлоорганические производные бериллия, в которых есть связь металл-углерод. А кластерных металлоорганических соединений с ковалентной связью бериллий-бериллий неизвестно вообще. И хотя теоретики давно предсказывали устойчивость таких молекул – например, дибериллоцена – получать их химикам-синтетикам до сих пор не удавалось.

Недавно с этой задачей справились химики под руководством Саймона Олдриджа (Simon Aldridge) из Оксфордского университета. Они выяснили, что, если смешать бериллоцен с димерным комплексом магния(I) (играет роль восстановителя) в толуоле, при комнатной температуре образуется два вещества. Одно из них – циклопентадиеновый комплекс магния, а второе – дибериллоцен, в котором два атома бериллия связаны друг с другом ковалентной связью.

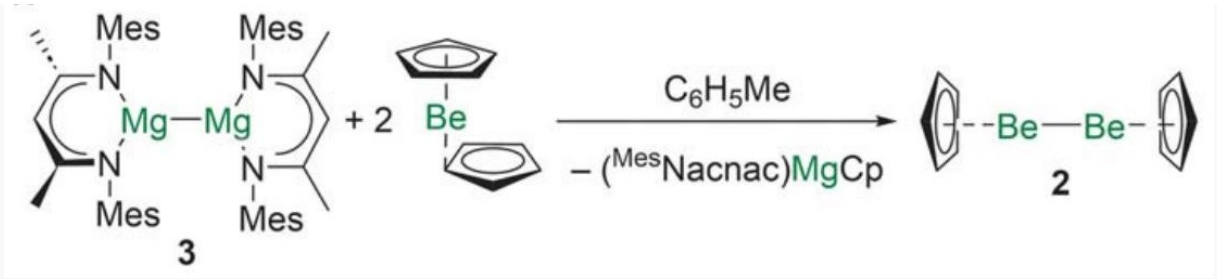
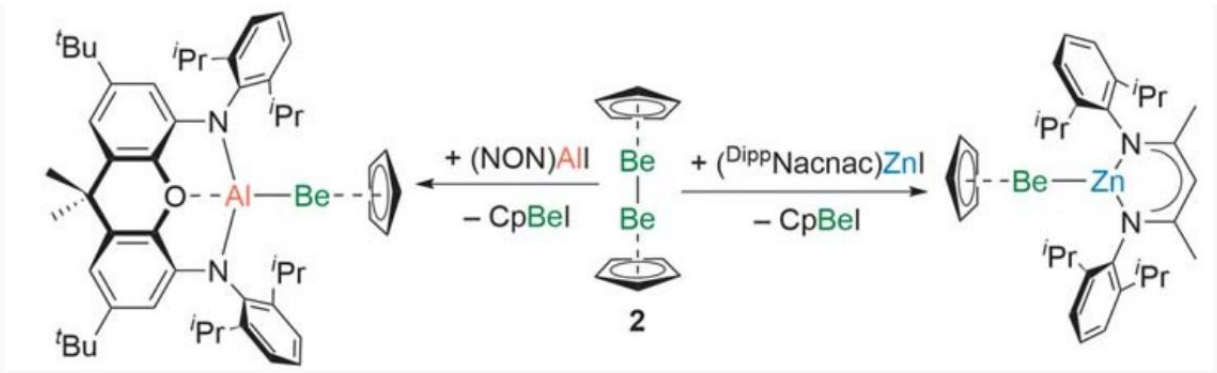


Схема реакции получения дибериллоцена, Josef T. Boronski et al. / *Science*, 2023

Рентгеноструктурный анализ подтвердил структуру необычного соединения (показана на рисунке в начале этой статьи), при этом выяснилось, что два пятичленных кольца располагаются симметрично относительно друг друга, а длина связи бериллий-бериллий составляет около 2.05 ангстрема, в точности как предсказывали ранее теоретически.

Признаков разложения нового вещества исследователи не наблюдали – раствор дибериллоцена оказался устойчивым к нагреванию в толуоле при 80 °C в течение 48 ч. Вместе с тем, новое соединение вполне может служить источником для синтеза других веществ, содержащих бериллий. Так, при смешивании дибериллоцена с иодидными комплексами алюминия(III) и цинка(II) получаются соединения со связью бериллий-металл, т.е. атомы бериллия в дибериллоцене имеют нуклеофильный характер и могут взаимодействовать с электрофильными частицами.



Реакции дибериллоцена с комплексами алюминия и цинка, Josef T. Boronski et al. / *Science*, 2023

(По материалам сайта издания N + 1)

Новости кафедры, факультета, университета

- В рамках Недели науки на кафедре 25 и 27 апреля выступили студенты-выпускники 4 и 5 курсов. Лучшим был признан доклад студентки 5 курса Татьяны Жиленко (рук. ст. преп. М.П. Власенко), в результате она была делегирована нашей кафедрой на итоговую факультетскую конференцию, которая состоялась 24 мая. На конференции было заслушано пять докладов студентов-победителей различных кафедр нашего факультета. Доклад Татьяны на тему «Синтез и свойства 5-диметиламино-1,4-нафтохинона» оказался лучшим и среди них.

- Эстафета побед продолжилась и на защитах ВКР 15–16 июня, где среди выпускников-специалистов работа Анастасии Тышенко (рук. проф. В.А. Озерянский) о функциональных производных дипиридоаценафтена была признана лучшей и номинирована на награждение медалью им. Ю.А. Жданова. Поздравляем Татьяну и Анастасию с победой и желаем им дальнейших успехов!

- 22 Июня 2023 года в Северо-Кавказском федеральном университете (СКФУ, г. Ставрополь) состоялись защиты аспирантов кафедры Евгения Ермоленко “Моно- и диарилпроизводные протонной губки: синтез и свойства” и Тонкоглазовой Дарьи Игоревны “Азотсодержащие [*n*]гелицены (*n* = 4–6): синтез, структура и свойства” (рук. проф. А.В. Гулевская). Поздравляем новоиспеченных кандидатов химических наук с блестящим завершением важного жизненного этапа и желаем им успехов в науке, личной жизни и дальнейшей деятельности!

- 26 Июня на заседании Ученого совета факультета старший преподаватель нашей кафедры Марина Павловна Власенко избрана на должность доцента. Желаем Марине Павловне ярких научных достижений и успехов преподавания в новой должности!

Выпуск подготовил проф. В.А. Озерянский (28 июня 2023 г.)