



Кафедра в 2023 году

Нынешний год был нелегким для кафедры во многих смыслах. Пожалуй, самое тяжелое событие, омрачившее уходящий год, – это безвременная кончина нашей дорогой коллеги, доцента Ольги Валерьевны Дябло. Без нее нам было и будет трудно в условиях все возрастающей учебной нагрузки, увеличения наборов студентов и отсутствия перспективных молодых кандидатов на должность преподавателя кафедры. Справиться с нагрузкой в этом году нам помогли аспиранты, которые проводили занятия в практикуме на условиях почасовой оплаты.

Как-то притерпелись к санкциям, худо-бедно закупили реактивы и растворители, обеспечили практикум и исследования. Спасибо Марине Павловне Власенко, которая успевает не только преподавать и проводить исследования в рамках гранта РНФ, но и занимается закупками реактивов для кафедры.

В научном плане 2023 год был вполне достойный, хотя и несколько слабее, чем предыдущий. Кафедра опубликовала 5 экспериментальных статей в журналах 1–3 квартили с импакт-фактором от 1.837 до 3.890 (*Org. Biomol. Chem.*, *Beilstein J. Org. Chem.*, *Tetrahedron*, *ChemistrySelect*, *Mendeleev Communications*), а также 1 обзор в периодическом издании *Targets in Heterocyclic Systems*. Средний импакт-фактор составил 2.59. Направлены в печать еще три статьи. И это несмотря на работу вопреки, а не благодаря (имею в виду отсутствия в университете необходимой приборной базы и свободного доступа к имеющемуся оборудованию). Единственная радость – доступ к SciFinder. В текущем году исследования проводились в рамках трех проектов РНФ под руководством профессоров А.Ф. Пожарского, А.В. Гулевской и В.А. Озерянского. В начале июля я, Екатерина Александровна Филатова и аспирант Андрей Дятлов приняли участие с приглашенным и устными докладами во Всероссийской конференции с международным участием «Идеи и наследие А. Е. Фаворского в органической химии», которая проходила на базе СПбГУ. В 2023 году Екатерина Александровна Филатова получила ученое звание доцента по специальности «Органическая химия».

По традиции отмечаем успехи нашей молодежи. В феврале аспирантка кафедры Екатерина Вадимовна Колупаева под руководством проф. В.А. Озерянского защитила кандидатскую диссертацию «Синтез и свойства новых типов двойных и гетероциклических «протонных губок». Осенью Екатерина покинула страну и уехала на постоянное место жительства в Бельгию. В июне защитили диссертации и мои аспиранты – Дарья Игоревна Тонкоглазова «Азотсодержащие [n]гелицины ($n = 4-6$): синтез, структура и свойства» и Евгений Андреевич Ермоленко «Моно- и диарилпроизводные протонной губки: синтез и свойства». При этом Даша Тонкоглазова завершила 9-месячную стажировку в Университете штата Флорида (США) в группе проф. И.В. Алабугина, в настоящее время работает в СПбГУ в качестве научного сотрудника. Евгений Ермоленко продолжил карьеру в Роспотребнадзоре. Жаль, что наши талантливые выпускники покидают alma mater! Но мы желаем им успеха на жизненном и научном пути!

В нынешнем году свои юбилеи отметили Светлана Эдуардовна Ковалева (65 лет), Екатерина Александровна Филатова (50 лет), я (60 лет) и наш дорогой учитель – Александр Федорович Пожарский (85 лет). Крепкого здоровья всем вам и дальнейшей активной работы на благо кафедры и университета!



Еще одно неординарное событие случилось в июле 2023 года – профессор Валерий Анатольевич Озерянский с группой альпинистов покорил Эльбрус!

Благодарю преподавателей, инженеров, лаборантов и аспирантов кафедры за добросовестный труд и поздравляю с Новым 2024 годом! Желаю всем крепкого здоровья, удачи, успехов в научной работе и благополучия в семьях!
А.В. Гулевская

Знакомьтесь - карбо[*n*]углероды

Мы не раз писали в Органикуме о новых или малоизвестных аллотропных модификациях углерода, а семейство все растет и растет. В течение нескольких последних десятилетий к алмазу и графиту присоединились фуллерены, углеродные нанотрубки и графен. Более 500 гипотетических аллотропов углерода, основанных на бесконечных трехмерных сетях, ждут своего синтеза. Сегодня мы познакомим вас с цикло[*n*]углеродами – циклическими молекулами, состоящими из *sp*-гибридных углеродов. Формально, это циклические молекулы, в которых чередуются тройные и одинарные связи, циклополиины.

Высокая реакционная способность затрудняет их изучение, но благодаря теоретическим расчетам достигнут значительный прогресс в понимании их структуры и характеристик. В частности, показано, что наиболее стабильные формы C_n эволюционируют из линейных цепочек (когда *n* мало) в кольца (для промежуточных *n*) и полициклические каркасы (когда *n* велико), как схематично показано на рис. 1. Переход от моноцикла к бициклической/полициклической/каркасной структуре, по-видимому, происходит около

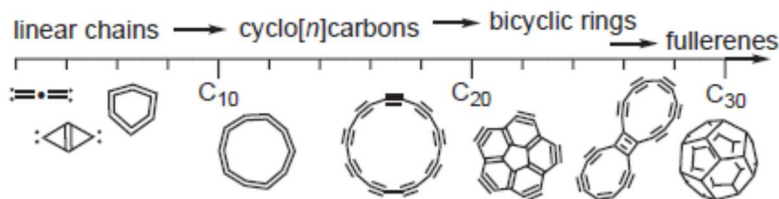


Рис. 1. Структурная эволюция молекул C_n

C_{20} . C_{30} – самый маленький углеродный кластер, способный принять структуру фуллерена, с двенадцатью пентагональными гранями.

Первая публикация, посвященная обсуждению циклоуглеродов, появилась в 1959 году. И хотя авторы Pitzer и Clementi не использовали в ней слово «ароматика», они правильно предсказали, что циклические молекулы C_n , где $n = 4k + 2$ (где *k* – целое число) особенно стабильны. В статье говорилось, что в таких молекулах имеется двойной набор взаимно перпендикулярных *p*-орбиталей, лежащих в плоскости кольца и перпендикулярных ей (рис. 2).

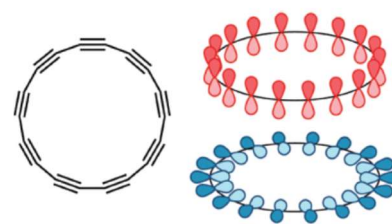


Рис. 2. Две π -системы циклополиина

По сути, впервые был сформулирован **принцип двойной ароматичности**. Но именно такой термин предложил Schleyer 20 лет спустя, а позже в применении к циклоуглеродам Diederich и Fowler. В 1966 году Hoffmann, применив расширенный метод Хюккеля к линейным и циклическим молекулам C_n для $n = 4-18$, пришел к выводу, что для C_{10} , C_{14} и C_{18}

кольца более стабильны, чем линейные цепи. Другими словами, стабильны циклы с хюккелевским числом π -электронов. Эти выводы были подтверждены и более высокими уровнями теории. Вопрос о том, являются ли C_6 и C_8 более устойчивыми в циклических геометриях, продолжает обсуждаться.

Чередование длин связей (bond length alternation, BLA) – это принципиально важный параметр при описании π -сопряженных молекул, а высокая степень BLA указывает на слабую конъюгацию. Отсутствие BLA является характерным признаком ароматических молекул, таких как бензол. Логично было бы ожидать, что дважды ароматическая молекула C_n при $n = 4k + 2$ принимает геометрию кумулена D_{nh} с двойными связями $C=C$ (BLA = 0). Напротив, в антиароматических молекулах C_n , где $n = 4k$, эффект Яна-Теллера вызывает BLA, что приводит к чередованию одинарных $C-C$ и тройных $C\equiv C$ связей и реализации полииновой структуры ($D_{(n/2)h}$ геометрия). Однако в ряду ароматических молекул полностью выровненная геометрия бензола – скорее, исключение из правил. В больших молекулах C_n , даже когда $n = 4k + 2$, искажение Пайерлса будет способствовать реализации полииновой структуры с высоким BLA. Это связано с тем, что полиины обычно более стабильны, чем кумулены. Итак, молекула C_n “вынуждена балансировать”. Это, в частности, проявляется в чередовании углов между $C-C$ связями (bond angle alternation, BAA), особенно в небольших циклоуглеродах (рис. 3).

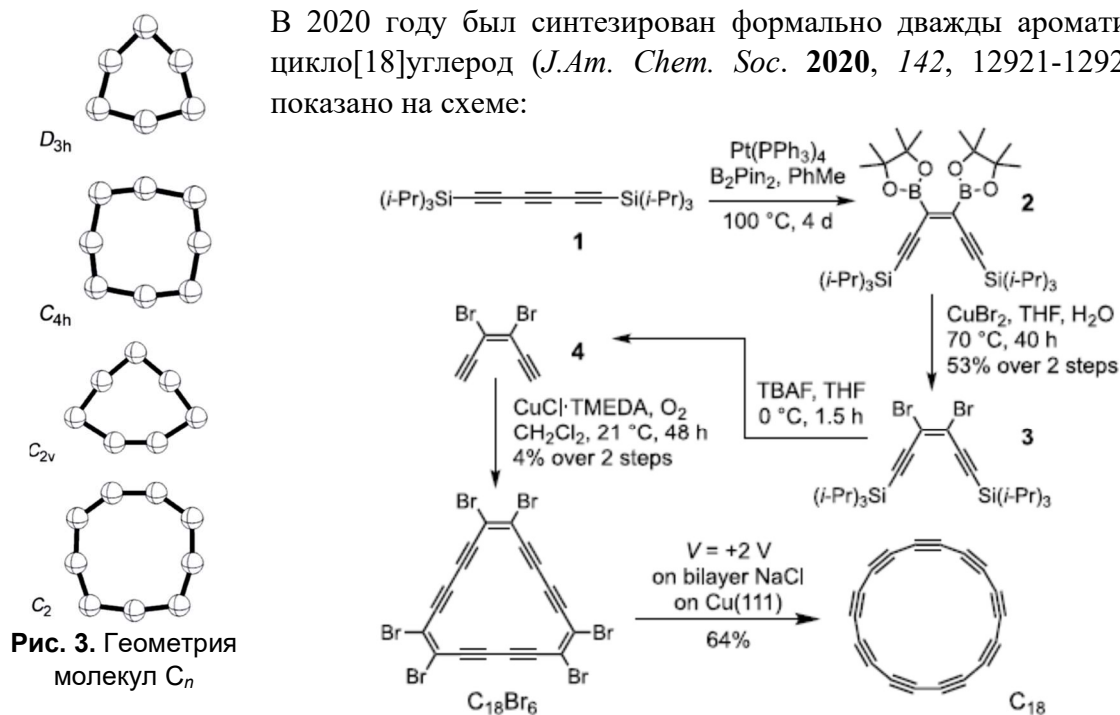
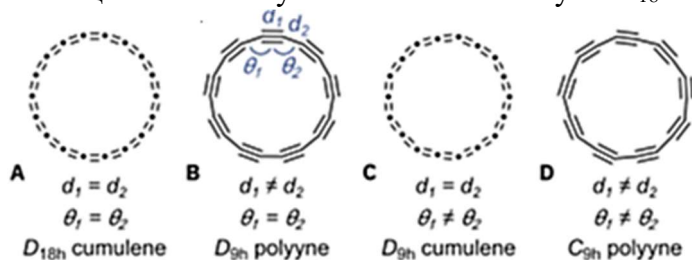


Рис. 3. Геометрия молекул C_n

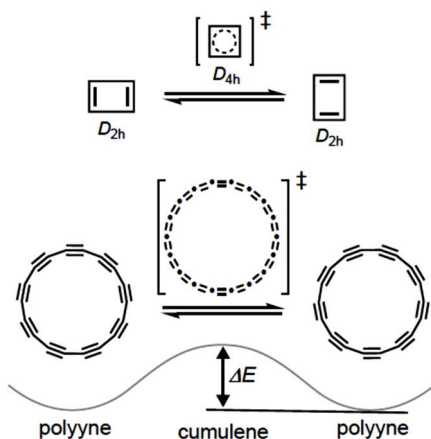
В принципе, схема кажется простой, но заключительная стадия выполнялась с применением сканирующего туннельного (STM) и атомно-силового микроскопов (AFM). Прекурсор $C_{18}Br_6$ сублимировали на охлажденную поверхность $Cu(111)$, частично покрытую двуслойными островками $NaCl$, при $T \sim 5K$. Дебромирование $C_{18}Br_6$ достигалось с помощью STM путем позиционирования иглы на латеральном расстоянии 1–3 нм от центра молекулы и создания разницы потенциалов до 2 вольт между образцом и иглой. С помощью AFM получали снимки молекулы C_{18} .



Теоретически, для молекулы C_{18} и других цикло[n]углеродов C_n возможны четыре типа геометрии:

- A – кумулен D_{nh} (BLA = 0; BAA = 0),
- B – полиин $D_{(n/2)h}$ (BLA \neq 0; BAA = 0),
- C – кумулен $D_{(n/2)h}$ (BLA = 0; BAA \neq 0),
- D – полиин $C_{(n/2)h}$ (BLA \neq 0; BAA \neq 0).

На основании АФМ снимков, исследователи пришли к выводу, что для молекулы C_{18} кумуленовые структуры с (D_{9h}) и без (D_{18h}) чередования валентных углов можно исключить. Обе полииновые структуры с (C_{9h}) и без (D_{9h}) чередования валентных углов хорошо согласуются с экспериментом, но их сложно дифференцировать. Что это – конец

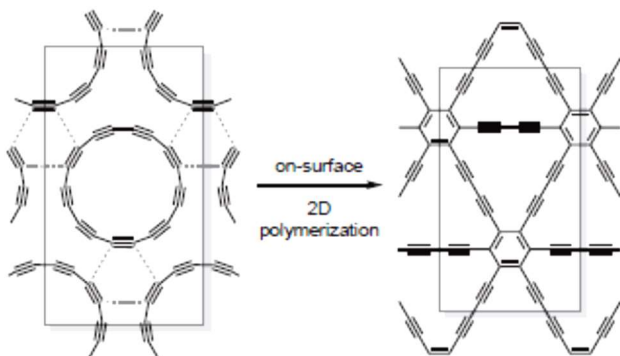


ароматичности? Но как-бы то ни было, циклическая молекула с ВЛА и/или ВАА переключается между геометриями с низкой симметрией через более симметричное переходное состояние. Этот тип перегруппировки известен как валентная таутомеризация со сдвигом связей или аутомеризация. Это можно понять на примере циклобутадиена, который имеет прямоугольную форму D_{2h} в основном состоянии. Переход из одного прямоугольника в другой происходит через квадратное переходное состояние D_{4h} с барьером ~ 30 кДж/моль (время полупревращения 1 миллисекунда при 25К). Согласно расчетам, молекулы C_{18} подвергаются таутомеризации со сдвигом валентных связей через кумуленовое переходное состояние с энергетическим барьером около 40 кДж/моль. Но валентная таутомеризация происходит быстрее, чем в циклобутадиене, несмотря на более высокий барьер, т.к. в случае C_{18} барьер более узкий (т.е. расстояния, на которые перемещаются атомы в этом процесс, меньше).

К настоящему времени синтезирована и охарактеризована формально дважды антиароматическая молекула C_{16} , в которой наблюдалась существенная альтернатива C–C связей и которая оказалась крайне нестабильной, как и должно быть антиароматической молекуле (*Nature*, **2023**, 623, 977–981). Квантово-химические расчеты геометрии с наименьшей энергией для цикло[n]углеродов C_n , где $n = 6–24$, позволили сделать следующие обобщения:

- малые ароматические кольца ($n = 4k + 2$) с $n \leq 10$ имеют структуру кумулена **C** (ВЛА = 0; ВАА $\neq 0$);
- малые антиароматические кольца ($n = 4k$) с $n \leq 16$ имеют структуру полиина **D** (ВЛА $\neq 0$; ВАА $\neq 0$);
- большие кольца ($n \geq 24$) имеют полииновую структуру **D** или **B** (ВЛА $\neq 0$).

Структуры промежуточных колец ($16 < n < 24$) сложны для расчета и их результаты, на данный момент, противоречивы. Вызовом для себя ученые считают синтез цикло[n]углеродов C_n , где $n = 10$ и 14, т.к. согласно расчетам, они должны быть более стабильными, чем C_{18} .



Фундаментальная значимость исследований цикло[n]углеродов – бесспорна. По мнению ученых, работающих в этой области, цикло[n]углероды могут быть использованы в синтезе новых полезных углеродных материалов, например, графдиinov.

По материалам:

- 1) H.L. Anderson et al. A Short History of Cyclocarbons. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, 94, 798–811. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20200345>
- 2) L.M. Scriven et al. Synthesis of Cyclo[18]carbon via Debromination of $C_{18}Br_6$. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 12921–12924. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c05033>





230