

Первый устойчивый циклопентадиенил-катион на историческом фоне

(Y. Schulte et al., *Nature Chemistry*, 2024, doi: 10.1038/s41557-023-01417-5)

История рождения и развития концепции ароматичности – одна из самых захватывающих глав органической химии. Ее основными вехами в 19 веке стали выделение в 1825 г. Фарадеем бензола из продуктов горения светильного газа и ожесточенные споры вокруг структуры бензола, в центре которых оказалась предложенная Кекуле формула **1**, оказавшаяся весьма близкой к истине. Ее отчасти справедливо оспаривали на том основании, что она не объясняла поразительную устойчивость бензола и равноценность в нем С–С и С–Н связей. Было предложено немало альтернативных и порой экзотических структур типа **2–7**.



1

Кекуле (1865)



2

Дьюар (1867)



3

Ладенбург (1869)



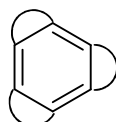
4

Клаус (1867)



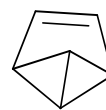
5

Армстронг и Байер (1887)



6

Тиле (1898)

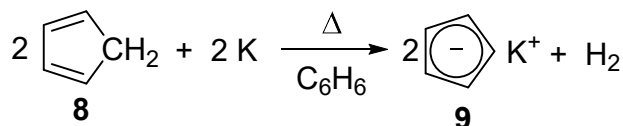


7

Бензвален (получен в 1999)

Отвечая на критику, Кекуле выдвинул гипотезу о быстрой осцилляции кольцевых С–С связей и неуловимом равновесии структур **1a** и **1b**. Это была первая динамическая концепция в органической химии, предвосхитившая открытие перегруппировок, таутомерии, конформационных и других равновесий и даже значимость обменных процессов. Следует также подчеркнуть, что в 19 веке был накоплен огромный материал, раскрывший уникальную реакционную способность бензола, в особенности доминирование реакций замещения атомов водорода.

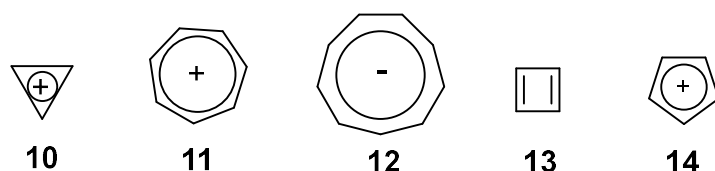
Заметной вехой стало и открытие Тиле в 1902 г. превращения циклопентадиена (ЦПД) **8** при действии щелочных металлов в циклопентадиенид натрия (калия) **9**. Долгое время его не могли объяснить, поскольку считалось, что углеводородам не свойственно проявление кислотных свойств. Лишь в 1926 г. Робинсон предположил, что причина кислотности ЦПД кроется в наличии у аниона шести подвижных электронов, придающих ему, как и бензолу, повышенную устойчивость.



Напомним, что на рубеже 19–20 веков произошло взрывоподобное рождение новой физики, прежде всего квантовой механики. Последовательно были открыты радиоактивность, рентгеновские лучи, электрон, атомное ядро, предложена планетарная модель атома, введены квантовые числа и понятие об электронном спине, объяснен стационарный характер электронных орбит (Томсон, Резерфорд, Бор, Планк, Паули и др.). Благодаря идеям Шредингера (волновая функция) и Гейзенберга (принцип неопределенности),

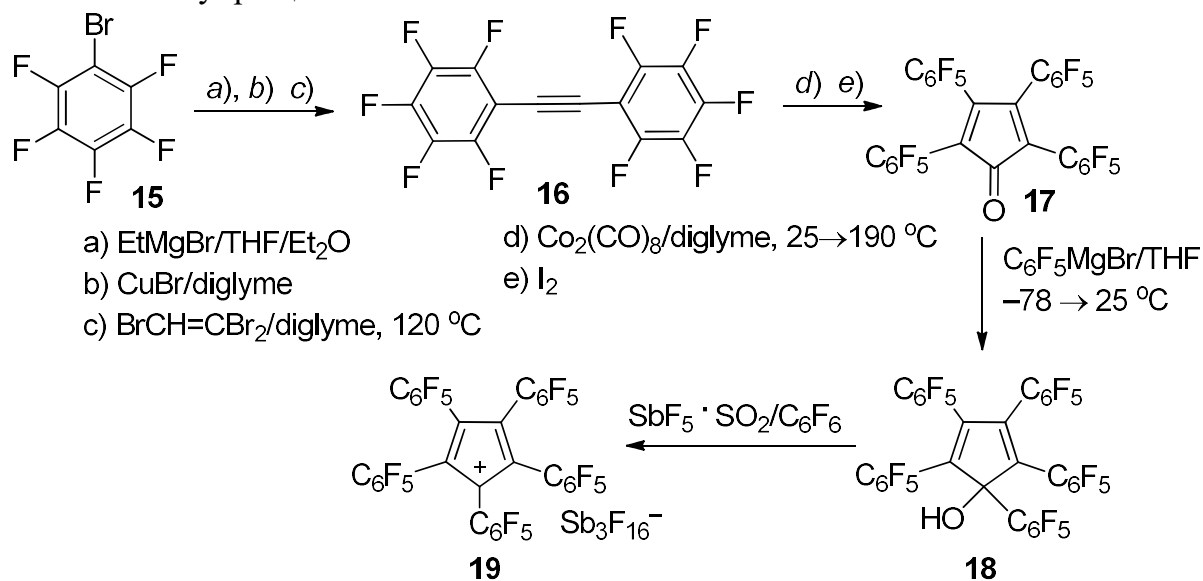
сформулированным в 1925–1927 гг., открылась возможность рассчитывать энергию электронных орбиталей и вероятность пребывания электронов в различных областях пространства, откуда и появилась известная нам форма *s*, *p*, *d*, *f* и гибридных орбиталей.

По-видимому, Хюккель стал первым, кто в 1934 г. распространил эти идеи на молекулы, введя понятие «молекулярные орбитали» (МО) и создав метод (МОХ), позволивший рассчитывать для сопряженных π -систем вероятность распределения электронного облака на атомах (атомные π -заряды) и в межатомном пространстве (порядки связей). Это позволило дать квантово-механическое, т.е. физическое, обоснование устойчивости бензола и ЦПД аниона. Выяснилось, что в их молекулах, подобно атомам инертных газов, полностью заполнены электронами три связывающие π -орбитали, т.е. общее число электронов на них равно 6. Рассмотрение других сопряженных циклических систем показало сходство их МО с таковыми у бензола, на основании чего было сформулировано знаменитое правило « $4n + 2$ » ($n = 0, 1, 2, 3\dots$). По характеру заполнения этих орбиталей электронами Хюккель предсказал устойчивость или неустойчивость многих тогда еще неизвестных систем. В частности, термодинамически устойчивыми должны были оказаться катионы циклопропенилия **10**, циклогептатриенилия **11**, циклононатетраенил-анион **12**, а неустойчивыми (ввиду незавершенности связывающих МО) циклобутадиеи **13** или катион циклопентадиенилия **14**. В дальнейшем эти предсказания блестяще подтвердились. В то же время, выяснилось, что правило « $4n + 2$ » ввиду нарастания межэлектронного отталкивания перестает работать при $n > 5$. Усовершенствование квантово-механических расчетов в 1960-е годы привело к четкой классификации циклических сопряженных систем по степени стабилизации. При отсутствии стабилизации их отнесли к неароматическим, а в случае стабилизации или дестабилизации соответственно к ароматическим и антиароматическим.

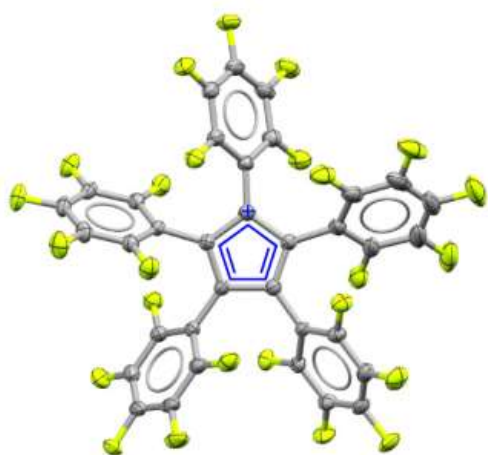


Людей вообще и ученых, в особенности, влекут неизведанные пространства. Для химиков это синтез и изучение необычных молекулярных структур. В 20 веке было синтезировано множество принципиально новых ароматических и антиароматических соединений. Покорены даже казавшиеся вымышленными Дьюаровский бензол **2**, призманы **3** и бензвалены **7**. Ныне эти валентные изомеры бензола стали коммерчески доступными. Одним из последних мало изученных островов в этом архипелаге оставался циклопентадиенил-катион **14**. К нему подбирались давно, но каждый раз наталкивались на рифы, если считать ими неустойчивость солей или трудности их получения. Так, соли пентаметил-ЦПД катиона быстро теряют протон, превращаясь в тетраметилфульвален, а пентафенил-ЦПД катион также быстро димеризуется за счет потери атома водорода и рекомбинации образующихся радикалов. Наконец, в январе 2024 г. о синтезе первой достаточно устойчивой и главное кристаллической соли ЦПД катиона **19** сообщили немецкие химики. Залогом их успеха стала реализация сразу нескольких идей. Во-первых, ЦПД катион был снабжен «бронезилетом» из пяти

пентафторфенильных групп, который помог защитить цикл от атаки слабыми нуклеофилами в виде воды, противоиона или молекул растворителя. Во-вторых, атомы фтора, будучи вовлеченными в сопряжение с π -системой, несмотря на свою электроотрицательность, являются, как известно, весьма сильными донорами π -электронов. В случае **19** донорный эффект сразу 25 атомов фтора способствует эффективной дисперсии положительного заряда в катионе, снижая его активность. Особое значение имел и выбор максимально инертного аниона, каким традиционно считается гексахлорантимонат SbF_6^- . В данном случае его активность дополнительно снижалась за счет образования им клатрата с двумя молекулами пентафторсурьмы. Сама схема весьма сложного синтеза с небольшими упрощениями показана ниже:



Соль **19** была перекристаллизована из гексафторбензола и выделена в виде двух кристаллических форм, одной из которых был сольват с растворителем. Для обеих форм удалось провести рентгеноструктурные (РС) исследования. Принципиальным был вопрос о том, какая из двух возможных структур катиона **19** предпочтительнее: антиароматическая **14** с делокализованным по кольцу квартетом электронов или структура **19** с двумя локализованными двойными связями. Теоретические расчеты показывают, что в газовой фазе более устойчива парамагнитная триплетная форма из-за наличия в системе двух вырожденных орбиталей, которые по принципу Паули будут заселять два электрона с одинаковыми спинами (рис. 1, правая диаграмма). Длины кольцевых связей С–С в этом случае должны составлять 1.43 Å. Однако РС анализ полученных



кристаллов показал, что в твердом виде реализуется локализованная, т.е. неароматическая структура с длинами кольцевых С–С связей 1.38 и 1.48 Å (см. цветную вставку). Это согласуется и с отсутствием заметного парамагнетизма. Расщепление вырожденных связывающих уровней энергии, делающих их невырожденными, позволяет сразу двум электронам занять более низколежащую орбиталь, что и приводит к фиксации двойных

C=C связей. Показано, что расщепление уровней в кристаллах происходит из-за слабого взаимодействия катиона с противоионом и сольватной молекулой C₆F₆.

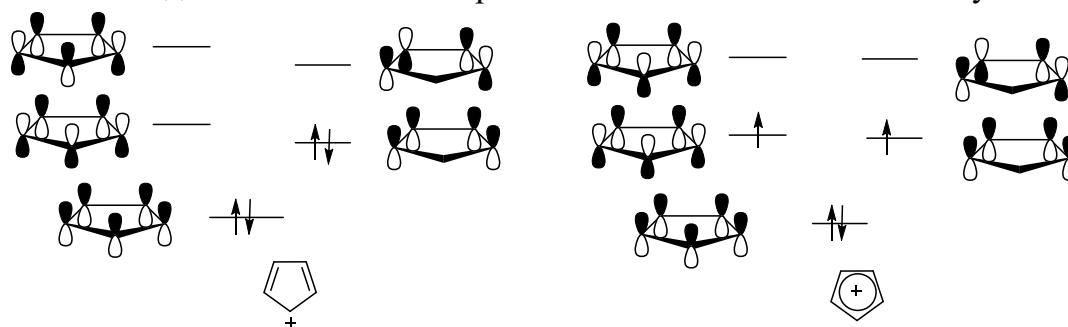


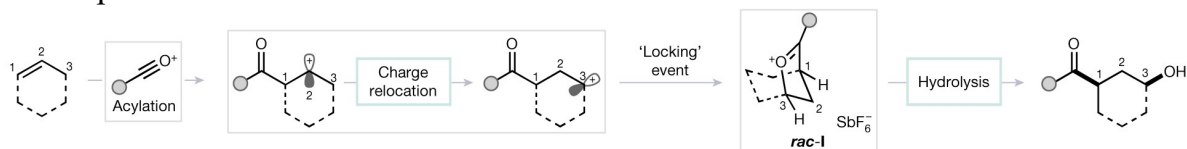
Рис. 1. Характер молекулярных π -орбиталей в структурах ЦПД-катиона с невырожденными (слева) и вырожденными (справа) ВЗМО уровнями.

С целым рядом других интересных свойств соли **19** можно ознакомиться по приведенной выше ссылке.

Стереоселективная 1,3-дифункционализация алкенов

(B.R. Brutiú et al., *Nature*, 2024, 626, 92–97)

Все превращения алкенов можно разделить на два больших класса. Во-первых, алкены можно окислять с полным разрывом двойной C=C связи, например, как в реакции озонирования. Во-вторых, к алкенам можно присоединять различные реагенты с получением 1,2-дизамещенных продуктов. Другие превращения более редкие. Например, общих методов 1,3-дифункционализации алкенов с разрывом π -связи до недавнего времени не существовало. К решению этой проблемы приблизились химики из Венского университета. Они разработали подход к 1,3-дифункционализации алкенов, генерируя ацил-катионы *in situ*. Для этого хлорангидриды карбоновых кислот смешивали с AgSbF₆ и алкеном в CH₂Cl₂. При этом хлорид серебра выпадал в осадок, а хлорангидрид превращался в ацил-катион. Далее ацил-катион присоединялся по двойной связи алкена, а образующийся карбокатион перегруппировывался посредством гидридного сдвига, и катионный центр оказывался в третьем по счету положении от углерода с ацильной группой (происходит миграция заряда или charge relocation). В конце процесса получившийся катион быстро стабилизировался, приобретая циклическую форму *rac-1*, которая далее реагировала с подходящим нуклеофилом уже стереоселективно.



Если в качестве нуклеофила выступала вода (гидролиз при выделении), в результате присоединения по карбонильному углероду образовывался 1,3-дизамещенный продукт с заместителями по одну сторону от углеродной цепи (*син*-присоединение как показано выше). А если нуклеофил был другой (галогенид-анион), реакция шла по углероду C-3 катионного центра, и образовывался продукт *анти*-присоединения. Таким образом был получен большой набор 1,3-дизамещенных производных с выходами до 92%.

Выпуск подготовлен проф. А.Ф. Пожарским и В.А. Озерянским (март 2024)

