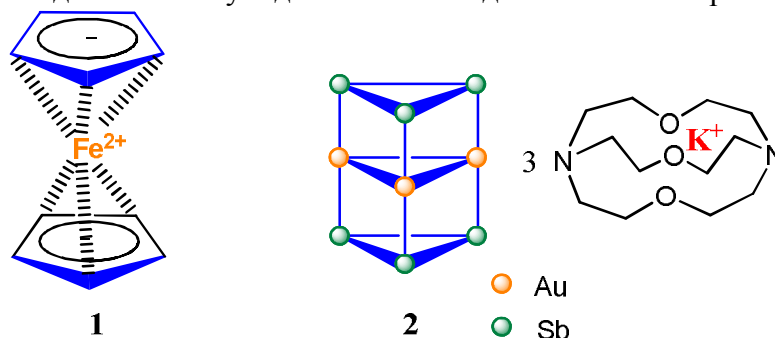


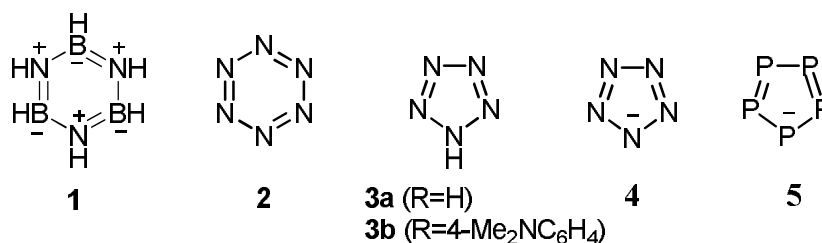
## Полностью металлическое сэндвичево соединение

Драматическая история синтеза и особенно установления структуры ферроцена **1** в 1951 году – одна из ярких и хрестоматийных страниц органической химии. Был открыт принципиально новый тип соединений, не встречающихся в природе. С тех пор химия ферроцена и металлоценов вообще чрезвычайно расширилась, обогатив не только теоретическую, но и прикладную химию. Были получены сэндвичи на основе бензола, пиридина и многих других ароматических и антиароматических систем, причем в качестве начинки в них фигурировали едва ли не все переходные металлы, начиная от хрома и заканчивая ураном. В 2002 году был впервые описан полностью неуглеродный сэндвич  $[(P_5)_2Ti]^{2-}$ , состоящий из двух анионных колец ароматического пентафосфола с упакованным между ними атомом титана. Однако, до сих не был синтезирован ароматический сэндвич, состоящий только из металлических атомов. Недавно химикам из Китая удалось решить эту задачу (*JACS*, **2015**, *137*, 10954–10957). Ими получен и исследован, в том числе с помощью рентгеноструктурного анализа, трехслойный ароматический сэндвич  $[Sb_3Au_3Sb_3]^{3-}$ , включающий только атомы золота и сурьмы (**2**). Поскольку формальный заряд комплекса равен  $-3$ , противоионами в данном соединении служат три иона  $K^+$ , упакованных в молекулы [2.2.2]криптанда. Замысловатая природа связей в комплексном анионе  $[Sb_3Au_3Sb_3]^{3-}$  займет много места для обсуждения и с ней лучше ознакомиться в оригинальной статье. Отметим лишь, что все три трехчленных цикла в нем – правильные треугольники, а углы Sb-Au-Sb близки к  $180^\circ$ , т.е. сэндвич можно уподобить почти идеальной «этажерке».

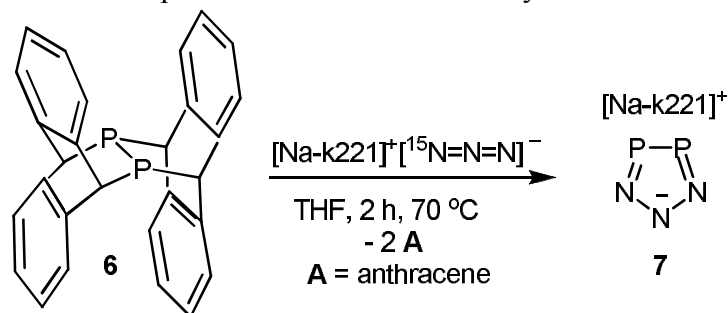


## $P_2N_3^-$ - Неорганический ароматический ион

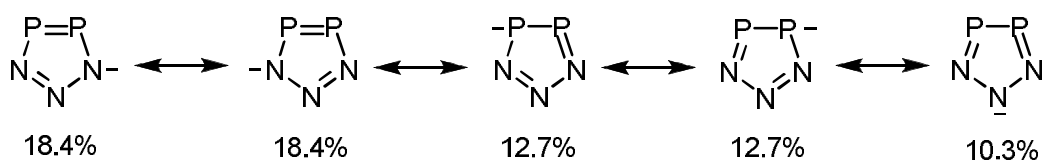
Термин “ароматичность”, прежде всего, ассоциируется у нас с уникальными свойствами бензола: его идеально выровненной геометрией, наличием кольцевого электронного тока, склонностью к реакциям замещения и удивительно высокой термодинамической устойчивостью. Мир ароматических молекул огромен, но лишь немногие приближаются к бензолу по названным свойствам. Химиков уже давно интриговала возможность создания чисто неорганических аналогов бензола. Пожалуй, первым таким соединением (получен в 1928 г.) стал боразин **1**, называемый “неорганическим бензолом” и представляющий собой бесцветную жидкость. Однако, из-за высокой полярности кольцевых связей боразин весьма реакционноспособен, особенно по отношению к другим полярным молекулам, например, воде. Многочисленные усилия синтезировать гексазин **2** так и не увенчались успехом: даже при очень низких температурах его молекула распадается на три намного более устойчивых молекулы  $N_2$ . По-видимому, роковую роль в нестабильности гексазина играет также сильное отталкивание шести расположенных рядом друг с другом неподеленных электронных пар. Больше «повезло» в этом отношении пентазолу. Хотя родоначальник ряда **3a** также неустойчив, его 1-(4-диметиламинофенил)производное **3b** было выделено и всесторонне исследовано. Особенно интересны анионы пентазола **4** и пентафосфола **5**, поскольку в них все кольцевые связи должны быть выровнены. Оба эти аниона удалось получить в специфических условиях, но они, как и ожидалось, оказались малоустойчивыми (впрочем, анион **5** можно стабилизировать, см. предыдущую статью).



Серьезным достижением в области таких неорганических ароматических анионов стала недавняя работа американских химиков, посвященная дифосфатриазолат-аниону P<sub>2</sub>N<sub>5</sub><sup>-</sup> **7** (*Science*, **2015**, 348 (issue 6238), 1001–1004). Он оказался не просто ароматичным, но и довольно стабильным. Однако больше всего восхищает метод его синтеза, основанный на одной из самых востребованных в органической химии реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения. Исходным соединением служила молекула **6** (P<sub>2</sub>A<sub>2</sub>), содержащая два антраценовых фрагмента, сшитых по положениям 9 и 10 дифосфатным мостиком. При небольшом нагревании **6** высвобождается молекула P<sub>2</sub> (:P≡P:), реагирующая сразу как диполярофил с азид-анионом – одним из самых популярных 1,3-диполей. В качестве противоиона фигурировал ион натрия, упакованный внутри [2.2.1]криптанда (см. аналогичный синтетический прием в предыдущей статье этого номера «Органикума»). Выход **7** составил 22%. Соединение представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, чувствительное к воздуху и влаге. Его структура подтверждена рентгеноструктурным анализом и всеми необходимыми спектральными характеристиками. Анион **7** плоский с длинами связей P–P и P–N 2.068 и 1.679 Å, соответственно. Эти значения являются промежуточными для типичных одинарных и двойных P–P и P–N связей, что говорит о делокализации электронной плотности в молекуле.



Квантово-механические расчеты в соответствии с ожиданием показали, что большая часть отрицательного заряда сосредоточена на атомах азота. Ниже приведен относительный вклад канонических структур в резонансный гибрид:



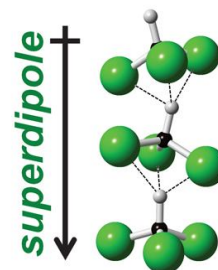
## Еще раз о хлороформе

Хлороформ, как известно, – один из самых популярных органических растворителей, хорошо растворяющий многие вещества, включая витамины, алкалоиды, антибиотики, полимеры, красители и пестициды. Благодаря этому он широко используется в химической и фармацевтической промышленности. Многие природные вещества экстрагируют из растений

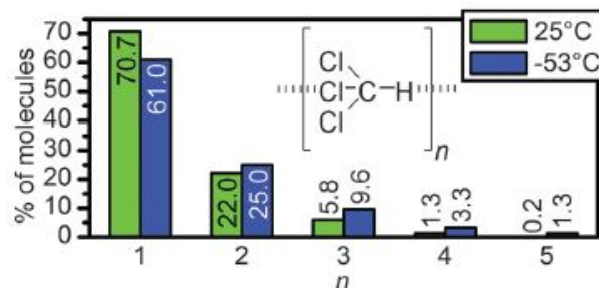


с помощью хлороформа.  $\text{CDCl}_3$  – самый популярный растворитель в ЯМР исследованиях.

Недавно английские ученые задались вопросом о причинах “магических” свойств хлороформа как растворителя (*Chem. Commun.*, **2015**, DOI:10.1039/c4cc09235j). С помощью метода нейтронной дифракции и изотопного замещения они обнаружили сильную тенденцию молекул  $\text{CHCl}_3$  к полярному стэкингу с коллинеарным выравниванием дипольных моментов: как показано на рисунке молекулы «слипаются» по типу «голова к хвосту». Процент ассоциированных молекул (см. диаграмму) зависит от температуры.



Благодаря параллельности векторов отдельных диполей, такой ассоциат (стэек) приобретает суммарный дипольный момент намного выше, чем у индивидуальной молекулы  $\text{CHCl}_3$  ( $\mu = 1.1 \text{ D}$ ). Длины полярных стэек достигают нанометров и, следовательно, сравнимы по размерам с широким кругом



органических молекул. Полагают, что эти супердиполи сильно поляризуют электронные облака растворимых веществ, обеспечивая благоприятный энтальпийный вклад в процесс растворения. Аналогичные исследования были выполнены и для других малых молекул: HF, HCl, HBr, HI,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{F}$ . Среди них только молекулы HCl продемонстрировали подобное поведение, однако, гораздо более слабо выраженное, чем у хлороформа.

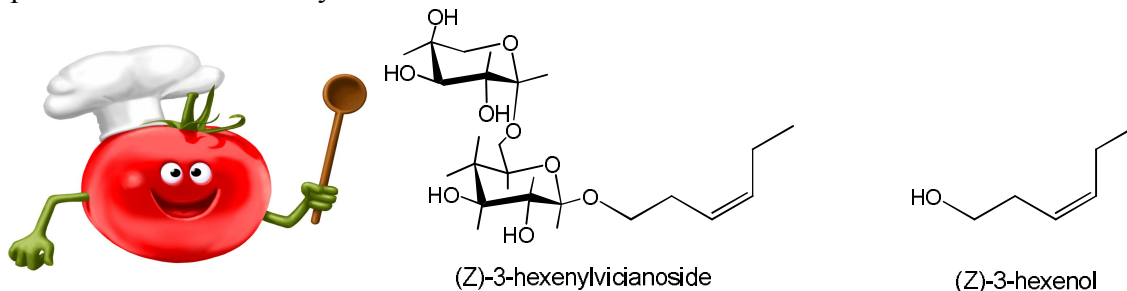
## Томаты - войны

Садоводы-огородники хорошо знают, какой вред могут нанести урожаю отвратительные создания с нежным названием – совки (или ночницы), точнее их гусеницы. Английское название этих гусениц звучит как cutworm – “стригуший червяк”. Гусеница совки в буквальном смысле подстригает макушки саженцев, а некоторые виды перегрызают стебель,



приводя к гибели растения. Ведут совки преимущественно ночной образ жизни и прячутся в дневное время в почве, что затрудняет борьбу с ними. Однако если человек не защищает растения от вредителей, то растения пытаются защищаться самостоятельно.

Ученые из Японии (K. Sugimoto et al. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **2014**, DOI: 10.1073/pnas.1320660111), исследуя посадки томатов, обнаружили, что здоровые растения томатов абсорбируют летучие органические соединения, выделяемые поврежденными вредителями собратьями, и превращают их в соединения, токсичные для насекомых. Ученые подвергли анализу экстракт листьев растений, находящихся с подветренной стороны от поврежденного экземпляра, и выяснили, что в нем присутствует в повышенном количестве (Z)-3-гексенилвицианозид (HexVic). Добавление этого гликозида в пищу гусениц приводило к потере веса и значительно уменьшало их шансы на выживание.



Затем исследователи попытались выяснить, как HexVic образуется в растении, и установили, что здоровые томаты абсорбируют высвобождающийся при повреждении растения (Z)-3-гексенол и превращают его в смертельное для гусениц оружие HexVic. Для доказательства этой гипотезы, ученые опрыскали томаты (Z)-3-гексенолом, меченым дейтерием. Оказалось, что в экстракте листьев томатов, подвергнутых такой обработке, присутствует дейтерированный HexVic. Сорго и рис также производят HexVic и, по-видимому, борются с вредителями аналогичным образом.

В настоящее время ученые пытаются выделить ген, вовлеченный в процесс гликозилирования (Z)-3-гексенола. Если попытка будет успешной, то это позволит разработать новую технологию борьбы с совкой в сельском хозяйстве.

## Студенты утратили непосредственность

Раньше я очень любила проверять студенческие лабораторные журналы. Сколько интересного можно было узнать из их записей! Вот лишь некоторые замечательные фразы:

"Пронес раствор через складчатый фильтр..."

"Выжатый раствор пересыпаем в колбу..."

"Поместил колбу в жестяную склянку..."

"Убираем плитку и очищаем бензойноэтиловый эфир с помощью факелов ..."

"Все, что отгоняется до 200 °С - это предгон - это недогнавшийся эфир..."

"Полученные кристаллы перегоняют в стаканчик..."

"Полученная смесь быстро кристаллизуется, поэтому работать нужно энергично ..."

"Нагреваем смесь на водяном холодильнике..."

"Осадок похож на веточки грязного цвета с бежевыми вкраплениями..."

"Вносим в бензойноэтиловый эфир  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и разрываем колбу пробкой..."

"Механизм эллюминирования ..."

"Шипение указывает на правильную установку фильтра..."

"Меняем водяной холодильник на воздушный, а приемник - на пальчик в стакане..."

Сейчас моя коллекция "перлов" перестала пополняться. То ли студенты утратили свою непосредственность, то ли предпочитают переписывать чужие мысли из журналов студентов прошлых лет.

## Новости кафедры и факультета

- Отчеты по грантам РФФИ № 14-03-00010 (рук. А.Ф. Пожарский) и № 14-03-00032 (рук. А.В. Гулевская) по результатам 2015 года получили по две отличные оценки экспертов. Финансирование по проектам будет продолжено и в 2016 году (каждый грант по 540 тыс. руб.).
- 1 Марта по инициативе декана химического факультета В.Е. Гутермана состоялось собрание коллектива, на котором было объявлено о необходимости сокращения числа преподавателей на 11 штатных единиц (1/5 от общего числа преподавателей). Не вызывает сомнения, что подобные меры приведут к сворачиванию научных исследований, ухудшению качества образования и снижению и без того падающего рейтинга университета.



**С Днем 8 Марта !**

## Женщине

Ты - женщина, ты - книга между книг,  
Ты - свернутый, запечатленный свиток;  
В его строках и дум и слов избыток,  
В его листах безумен каждый миг.

Ты - женщина, ты - ведьмовский напиток!  
Он жжет огнем, едва в уста проник;  
Но пьющий пламя подавляет крик  
И славословит бешено среди пыток.

Ты - женщина, и этим ты права.  
От века убрана короной звездной,  
Ты - в наших безднах образ божества!

Мы для тебя влечем ярем железный,  
Тебе мы служим, тверди гор дробя,  
И молимся - от века - на тебя!

*Валерий Брюсов*