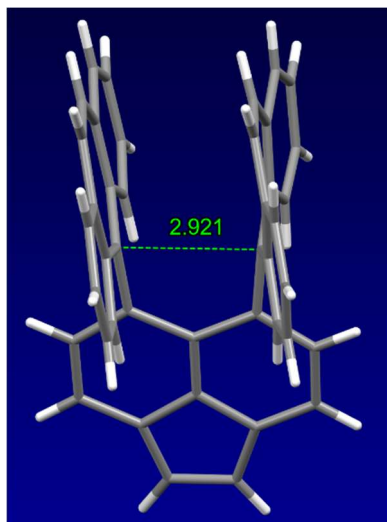


# Одноэлектронная углерод-углеродная связь



Ковалентные углерод-углеродные связи образуются за счет обобществления двух электронов между двумя атомами. Однако согласно квантово-химическим расчетам значительно более слабые одноэлектронные ковалентные связи между атомами углерода тоже могут существовать. Между тем, до сих пор не было надежно охарактеризовано ни одного соединения с такой связью. Впервые получить подобное вещество удалось японским исследователям под руководством Юсукэ Исигаки (Yusuke Ishigaki) из Университета Хоккайдо. В качестве исходного субстрата для синтеза был выбран ароматический углеводород, в котором два пространственно затруднённых ароматических фрагмента соединены одинарной  $\sigma$ -связью углерод-углерод.

Причем эта связь (обозначена на Схеме как C1–C2) уже изначально длиннее обычной C–C связи (сильно разрыхлена) из-за отталкивания двух ароматических фрагментов и общей геометрии нижней аценафтиленовой части молекулы, способствующей расхождению в пространстве атомов C1 и C2 (конкретные цифры см. ниже). Всё это позволило провести селективное одноэлектронное окисление данной связи и сравнить свойства получившейся катион-радикальной структуры  $1^{\bullet+}$  с молекулой **1** и дикатионом  $1^{2+}$ .

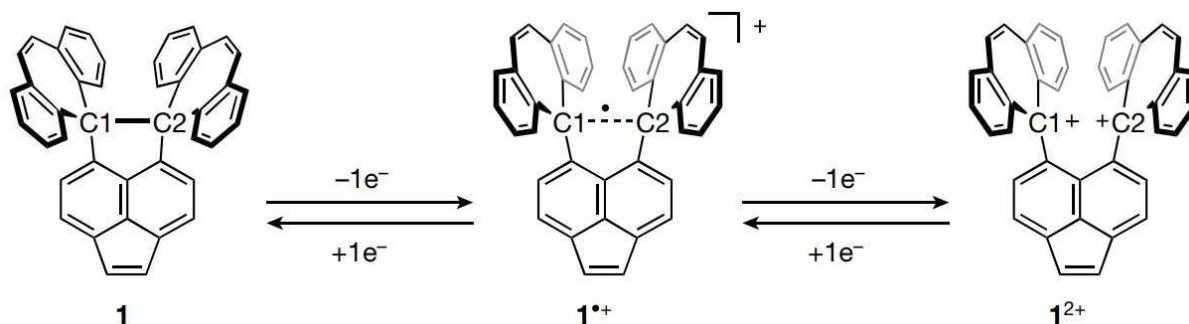


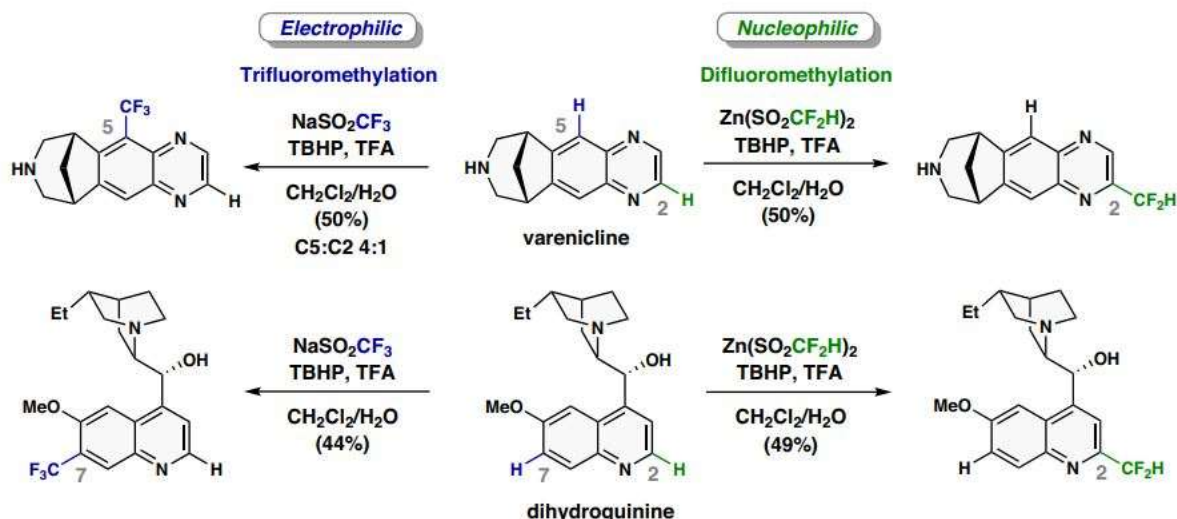
Схема последовательного окисления выбранного углеводорода (*Nature*, 2024, 634, 347–351)

Действительно, последовательная обработка углеводорода **1** сначала полтора, а потом тремя эквивалентами иода в дихлорметане позволила выделить и охарактеризовать (в том числе структурно) ионизированные продукты окисления  $1^{\bullet+}$  и  $1^{2+}$  (с противоионом  $I_3^-$  в своём составе) как результат потери веществом одного и двух электронов, соответственно. Интересно, что ион-радикальная соль  $1^{\bullet+}I_3^-$  фиолетового цвета (окраска – признак подвижных электронов) и даёт отчётливый дублетный сигнал в ЭПР-спектре, что указывает на присутствие неспаренного электрона. Рентгеноструктурный анализ подтвердил строение катион-радикала и показал, что в нём одинарная связь углерод-углерод заметно длиннее (2.921 Å, рисунок вверху страницы), чем в исходном углеводороде (1.795 Å), но короче, чем в дикатионе (3.028 Å). На этом основании исследователи предположили наличие в органическом катион-радикале  $1^{\bullet+}$  **одноэлектронной двухцентрковой ковалентной связи**.

Последующие эксперименты и расчеты подтвердили это предположение. Согласно теории, молекулярная орбиталь, занятая одним электроном, центрирована на двух атомах углерода, образующих необычную связь, а между ними есть электронная плотность. Кроме того, в спектре поглощения полученного вещества наблюдается полоса, которой не было в спектрах исходного вещества и дикатиона.

# Нуклеофильно-электрофильный баланс и фторметильные радикалы

Реакции, в которых к гетероциклам присоединяются фторированные радикалы, часто используют в медицинской химии. Закономерности таких реакций подробно изучены, и куда именно пойдет взаимодействие с тем или иным радикалом можно довольно точно предсказать. Известно, например, что монофторметильный и дифторметильный радикалы ( $\cdot\text{CFH}_2$  и  $\cdot\text{CF}_2\text{H}$ ), подобно другим алкильным и арильным радикалам, реагируют как нуклеофильные частицы, присоединяясь к обеднённым электронной плотностью положениям гетероцикла, а трифторметильный ( $\cdot\text{CF}_3$ ) – наоборот, к более богатым электронной плотностью. Почему замещение последнего атома водорода в радикале резко меняет его реакционную способность – непонятно. Объяснить это явление попытались учёные под руководством Кендалла Хоука (Kendall N. Houk) из Научно-исследовательского института Скриппса (США). В частности, их интересовал вопрос, почему гетероциклы дигидрохинин и варениклин присоединяют радикалы  $\cdot\text{CF}_2\text{H}$  и  $\cdot\text{CF}_3$  по разным положениям гетероциклического кольца, хотя, на первый взгляд, свойства этих радикалов схожи.

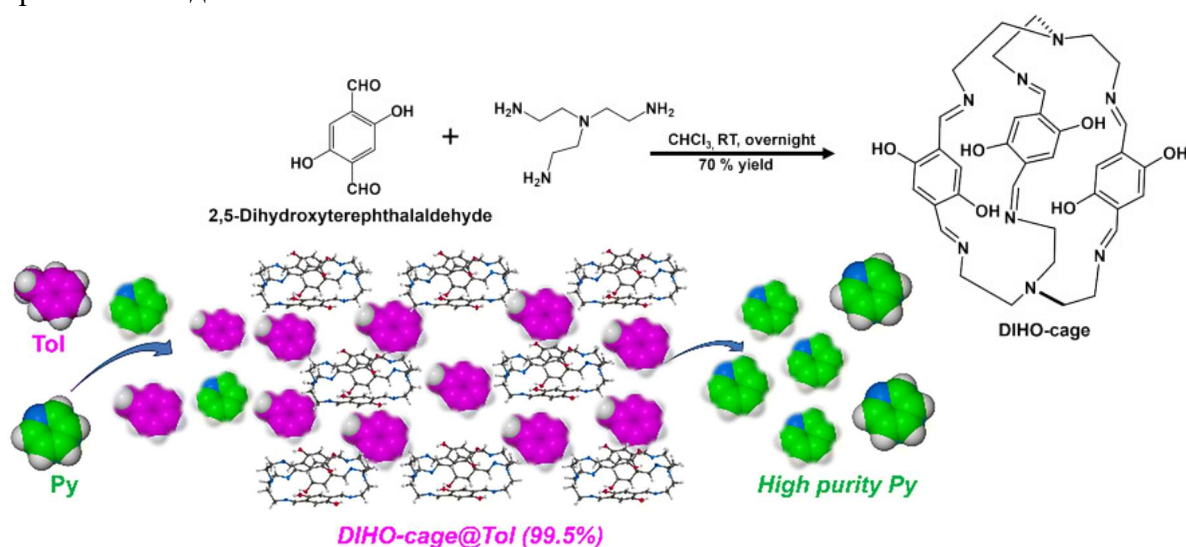


Яркие примеры нуклеофильно-электрофильной региоселективности: входящие в молекулы радикалы отличаются по составу только одним атомом (*Nature Commun.*, 2024, 15, #4630)

Чтобы объяснить наблюдаемую закономерность, исследователи рассчитали молекулярные орбитали метильного и трёх фторированных радикалов. Результаты расчетов показали, что энергия однократно занятой молекулярной орбитали (в русском варианте ОЗМО, в английском SOMO) сильно падает при переходе от дифторметильного радикала к трифторметильному. Причем падает настолько, что  $\cdot\text{CF}_2\text{H}$  ещё можно отнести к нуклеофильному семейству, а  $\cdot\text{CF}_3$  является уже электрофильной частицей. Столь резкое изменение связано с балансом между двумя электронными эффектами атомов фтора. С одной стороны, при добавлении каждого следующего электроотрицательного атома фтора всё больше электронной плотности оттягивается от атома углерода, и нуклеофильность радикала падает (отрицательный индуктивный эффект). С другой стороны, чем больше атомов фтора в радикале, тем лучше их электронные пары должны взаимодействовать с ОЗМО, повышая нуклеофильность радикала (положительный мезомерный эффект). Однако, если первый эффект растет линейно при добавлении каждого следующего фтора, второй – постепенно затухает за счет взаимодействия неподелённых электронных пар атомов фтора между собой! В результате, в радикалах  $\cdot\text{CFH}_2$  и  $\cdot\text{CF}_2\text{H}$  оба эффекта компенсируют друг друга, тогда как в  $\cdot\text{CF}_3$  акцепторный эффект фторов значительно превосходит донорный, принципиально меняя характер его поведения.

# Как отделить толуол от пиридина?

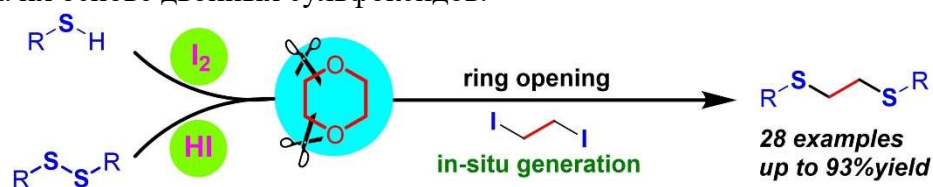
Необычную проблему, вынесенную в заголовок этой статьи, не так давно удалось решить химикам-материаловедам из Лаборатории умных гибридных материалов Университета науки и технологии (Саудовская Аравия). Используя физико-химический подход, исследователи предложили органический каркасный материал, способный селективно поглощать и отделять толуол из смесей толуол-пиридин с впечатляющей чистотой 99.5% (*Chem. Commun.*, **2024**, *60*, 10768–10771). Действительно, пиридин и толуол – важные промышленные и лабораторные растворители. Они часто производятся совместно, прекрасно смешиваются, имеют близкие температуры кипения и образуют друг с другом азеотроп состава 23:77 с т. кип. 110 °С. Разделить такую смесь без использования вспомогательных реагентов непросто. И если адсорбтивные и химические методы удаления пиридина из его смесей с толуолом, бензолом или сразу несколькими углеводородными растворителями имеются в достаточном количестве благодаря наличию у пиридина атома азота с неподелённой электронной парой, склонной к координации и протонированию, то решить обратную задачу – например, очистить пиридин от небольшого количества толуола – настоящий вызов! Интригующим является и то, что в предложенном органическом материале, состоящем из огромных молекул-клеток, есть гидроксигруппы и другие фрагменты, с которыми пиридин мог бы потенциально связываться (координироваться), но связывается именно толуол! Ниже показана несложная схема синтеза дигидроксированного полярного органического каркаса (DHO-cage), в которой молекулы дигидрокситерефталового альдегида и трис(2-аминоэтил)амин подвергают одnoreакторной циклоконденсации в соотношении 3:2 с хорошим выходом.



Клетка получается довольно компактной (ни толуол, ни пиридин *внутри* попасть не могут), но достаточно гибкой, чтобы работать своей *внешней поверхностью* для образования множественных  $\text{C-H}\cdots\text{O}$  и  $\text{C-H}\cdots\text{N}$  взаимодействий по типу гость-хозяин. Интересно, что гидроксигруппы в DHO-cage координированы на иминные атомы азота, не участвуют в связывании с пиридином и придают каркасу больше полярности для успешной кристаллизации. Поскольку молекулярные каркасы DHO-cage в объёмном кристаллическом материале могут относительно легко отодвигаться друг от друга, через материал можно профильтровать смесь толуол/пиридин *любого состава*, но застревает только толуол за счёт указанных выше взаимодействий (см. цветной рисунок). Хотя авторы работы говорят о наночистоте, способ функционирования DHO-cage принципиально отличается от того, как действуют, казалось бы, родственные материалы – криптандалы, кавитанды и цеолиты.

# 1,4-Диоксан как источник $\text{CH}_2\text{CH}_2$ -фрагментов

Недавно китайские химики предложили использовать 1,4-диоксан для одnoreакторного введения в гетероатомные органические молекулы диметиленового  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ -мостика (*Eur. J. Org. Chem.*, **2025**, 28, e202401143). Диоксан известен нам как относительно безопасный и доступный координирующий растворитель класса циклических простых эфиров. В отличие от диэтилового эфира, диоксан менее летуч, не так пожароопасен, труднее дает взрывоопасные перекиси и смешивается с водой. Его редко применяют как самостоятельный реагент. Действительно, обычными прекурсорами для введения в вещества фрагмента  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  являются 1,2-дигалогенэтаны, ацетилен и этилен. И вот впервые таким прекурсором стал диоксан: в его реакции с тиолами в присутствии иода происходит нуклеофильное раскрытие эфирного кольца с промежуточным образованием 1,2-диодэтана (подтверждено с помощью контрольных экспериментов), дающего далее самые разнообразные 1,2-этандисульфиды с хорошими и высокими выходами. Этандисульфиды важны и как самостоятельные вещества (например, лиганды), и для синтеза на их основе двойных сульфоксидов.



Метод прост в реализации, мягкий, эффективный и обходится без всяких металлов. Интересно, что при использовании  $\text{HI}$  исходными веществами могут служить обычные дисульфиды (тоже показаны на схеме выше), в молекулы которых, таким образом, добавляется диметиленовый фрагмент между атомами серы. Предложенный синтетический подход позволяет превратить также 1,4-диоксан в 1,4-дитиан!

*(По материалам сайта издания  $N + 1$  и оригинальных журнальных публикаций)*

\*\*\*\*\*

✚ 18 Февраля ушла из жизни ведущий инженер кафедры органической химии **Вера Александровна Тарасова**. Еще 17 февраля она выдавала реактивы, делала записи в реактивных журналах. Кафедра понесла очередную тяжелую утрату. Вера Александровна окончила химический факультет РГУ в 1965 году. В 1973 году защитила кандидатскую диссертацию. Работала в научных и производственных организациях. После выхода на пенсию в 2008 году возвратилась на факультет и заняла должность старшего лаборанта – материально ответственного лица кафедры органической химии. Нам будет не хватать оптимизма и женственности Веры Александровны, её деловитости и доброты, её стремления к порядку и чаепитий у неё в кабинете.



***Выражаем глубокие соболезнования семье и близким Веры Александровны. Светлая память о ней навсегда останется в наших сердцах!***

Выпуск подготовил проф. В.А. Озерянский (3 марта 2025 г.)