

EXOTIC MOLECULES

V. I. VYSOTSKII

The data available on polyhedral molecules, molecule in the form of a Mobius' sheet, strained structures, crown-ethers and their analogues, bullvalene and unusual aromatic compounds are presented.

Приведены сведения о полиэдрических молекулах, молекуле в форме листа Мёбиуса, напряженных структурах, краун-эфирах и их аналогах, бульвалене и необычных ароматических соединениях.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ЭКЗОТИКА

В. И. ВЫСОЦКИЙ

Дальневосточный государственный университет,
Владивосток

ВВЕДЕНИЕ

Знаменитому ученому Фридриху Вёлеру, осуществившему в 1828 году синтез мочевины – первый в истории органический синтез, органическая химия представлялась волшебным лесом, который полон чудес и в котором нет дорог. Полтора столетия спустя может показаться, что волшебный лес стал ухоженным парком, в котором проложены асфальтированные дорожки и к каждому дереву прикреплен ярлык с названием. Но если Вёлеру приходилось иметь дело менее чем с миллионом органических веществ, то теперь далеко позади двенадцатый миллион. И хотя в наших руках прекрасный путеводитель – теория химического строения, из нее подчас следуют совсем неординарные выводы и турист, путешествующий по дорогам органической химии, вдруг обнаруживает совершенно необычное создание. За годы преподавания органической химии в университете у автора накопились примеры таких своеобразных структур. Они не всегда попадают на страницы учебников. Предлагаем читателю небольшой химический калейдоскоп.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ТОПОЛОГИЯ

Топология – раздел геометрии, изучающий такие свойства фигур, которые не зависят от их формы. Широко известным объектом топологии является лист Мёбиуса – поверхность, у которой имеется только одна сторона, лента, у которой только один край:

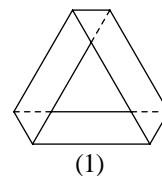
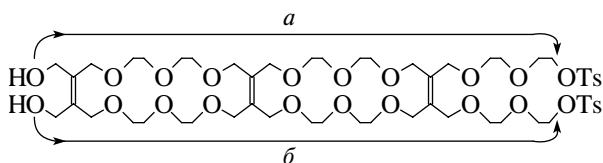
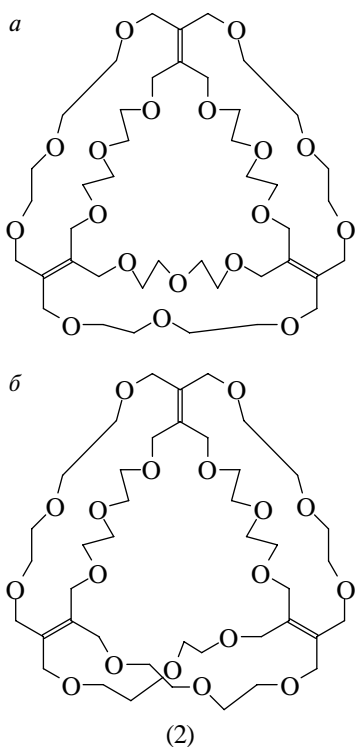


Схема (1) представляет лист Мёбиуса свернутым так, чтобы он поместился в плоскости. Помимо указанных особенностей кольцо Мёбиуса обладает еще одной: если его разрезать вдоль средней линии, то получится не два кольца, а одно вдвое большего диаметра. Такие уникальные свойства геометрической фигуры не могли не привлечь внимания химиков-синтетиков, и молекула в форме листа Мёбиуса

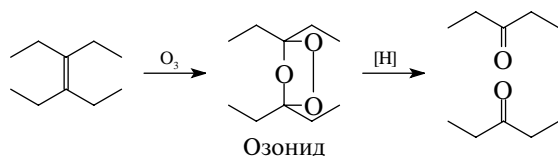
была построена. Для этого было синтезировано соединение



В присутствии щелочи происходит вытеснение двух молекул толуолсульфокислоты TsOH и два замыкания простых эфирных связей. На схеме (2) показаны два варианта вытеснения тозилосигруппы одним из гидроксильных (левым верхним). Если вытеснение идет по пути *a*, то есть верхний левый гидроксил вытесняет верхнюю правую группу TsO (и соответственно нижний левый гидроксил вытесняет нижнюю правую группу TsO), получается обычное кольцо (2, *a*).

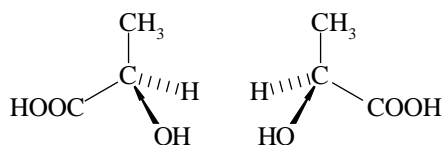


Если такую кольцевую молекулу разрезать по двойным связям, то получатся две одинаковые циклические молекулы. Операцию разрезания двойных связей можно осуществить действуя на вещество озоном. В этом случае двойная связь расщепляется и образуется озонид, осторожным восстановлением которого можно получить карбонильные группы на месте прежней двойной связи:



Если же замыкание цикла пойдет по пути *b*, то есть верхний левый гидроксил вытеснит правую нижнюю тозилосигруппу (и соответственно нижний левый гидроксил вытеснит правую верхнюю группу TsO), полученная молекула (2, *b*) будет иметь форму листа Мёбиуса. Если теперь разорвать двойные связи, то в результате получится только один цикл вдвое большего размера и его молекулярная масса будет в два раза больше молекулярной массы вещества, полученного при расщеплении соединения (2, *a*). Так можно доказать, что “молекулярный лист Мёбиуса” действительно получился. В эксперименте выход “молекулярного листа Мёбиуса” составил 22%, а замыкание по пути *a* привело к продукту (2, *a*) с выходом 20%.

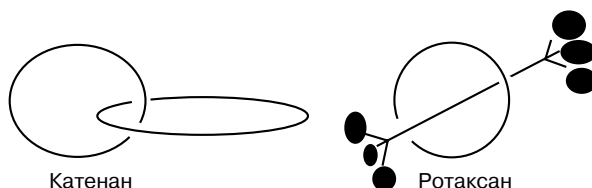
Лист Мёбиуса (в том числе и молекулярный) не имеет элементов симметрии, и, следовательно, его зеркальное изображение с ним несовместимо. Несовместимость предмета и его зеркального изображения есть проявление хиральности. Обычно хиральность проявляется, когда в молекуле есть асимметрический атом, то есть атом, соединенный с четырьмя разными заместителями. Примером хиральной системы является молочная кислота:



Зеркальные антиподы молочной кислоты

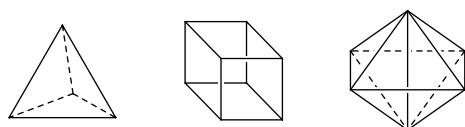
Она существует в двух формах, молекулы которых похожи друг на друга как предмет на зеркальное изображение. Свойства зеркальных антиподов во многом тождественны, однако они обладают различной физиологической активностью и по-разному взаимодействуют с поляризованным светом. Хиральность листа Мёбиуса представляет собой новый образец хиральности, не требующий для неэквивалентности антиподов ни асимметрических центров, ни молекулярной жесткости.

Среди “топологических” объектов органической химии гораздо более популярны так называемые катенаны – соединения, в молекулах которых одно кольцо продето в другое и эти части удерживаются чисто механически. Ротаксаны представляют собой систему “ось в колесе”, когда линейная молекула пронзает цикл и удерживается в нем за счет объемистых групп по концам. Наконец, возможны и молекулы, “завязанные в узел” [1, 2].

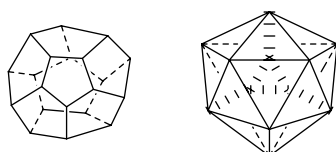


“ТЕЛО ПЛАТОНА В РЕТОРТЕ”

Так назвал свою обзорную статью, посвященную синтезу додекаэдрана, Лео Пакетт, построивший эту удивительную структуру (3). Тела Платона — правильные многогранники: тетраэдр, куб, октаэдр, додекаэдр, икосаэдр — давно привлекали внимание синтетиков. Особенно интересны были тетраэдр, куб и додекаэдр. От каждой вершины этих многогранников отходят три ребра, следовательно, была возможность создать углеводород со структурой такого многогранника, а углеводороды, как известно, основа органических соединений. Сложнее обстояло с октаэдром. Поскольку от каждой вершины этого многогранника отходят четыре ребра, можно было говорить лишь о создании новой аллотропной формы углерода C_6 . Икосаэдр выпадал из ряда: там от каждой вершины отходит пять ребер и, казалось бы, он вообще не может иметь отношения к соединениям углерода. Тем не менее существуют карбораны — соединения состава, например, $C_2B_{10}H_{12}$, молекула которых имеет форму икосаэдра.



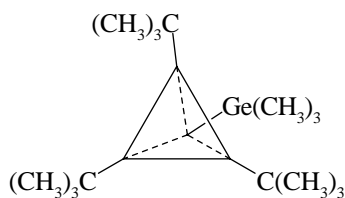
Тетраэдр Куб Октаэдр



Додекаэдр Икосаэдр

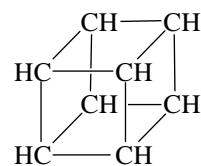
(3)

Еще в 1920 году было опубликовано сообщение о синтезе соединения со структурой тетраэдра. Однако оно оказалось ошибочным, и реальный синтез производных тетраэдра удалось осуществить лишь в наши дни. Это были довольно устойчивые вещества: например, соединение (4) плавится при 143°C без разложения.



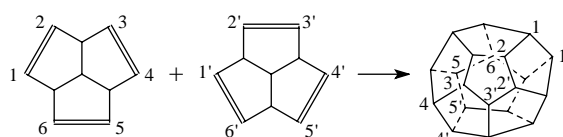
(4)

Соединения кубической структуры синтезированы довольно давно. Кубан (5) и его производные заняли свое место на страницах учебников и даже попали в задачки [3]:



(5)

Вернемся, однако, к додекаэдру. Попытка его получения была предпринята еще Р. Вудвордом [4]. В качестве стартовой площадки Вудворд использовал углеводород (6). Если бы удалось соединить атом №1 одной молекулы с атомом №1' второй молекулы, №2 первой с №2' второй и т.д., то получился бы додекаэдр (3):



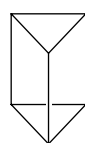
(6)

(3)

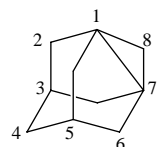
Однако эту изящную идею реализовать не удалось. Многостадийным синтезом додекаэдран был получен Л. Пакеттом, правда почти двадцать лет спустя. Он представляет собой кристаллическое вещество с высокой температурой плавления ($+430^\circ\text{C}$). Идентичность всех углеродных атомов в его молекуле подтверждается спектром ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{13}C , в котором имеется только один сигнал δ 66,93 м.д. Молекула додекаэдрана — почти правильный шар. Другим примером шарообразной молекулы является знаменитый буминстерфуллерен, C_{60} [5].

МОЛЕКУЛА КАК СЖАТАЯ ПРУЖИНА

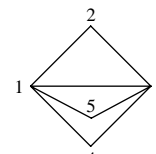
Помимо молекул, имеющих форму правильных многогранников, есть немало других полиэдрических молекул. Одной из них является призан (7). Это изомер бензола C_6H_6 , однако его энергия превышает энергию бензола по крайней мере на 90 ккал/моль. Причиной такой напряженности молекулы признана является в первую очередь деформация валентных углов со $109^\circ28'$ (нормальный валентный угол углерода в первом валентном состоянии) до 60° в трехчленном и 90° в четырехчленном цикле:



(7)



(8)

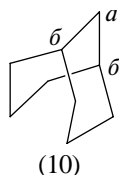


(9)

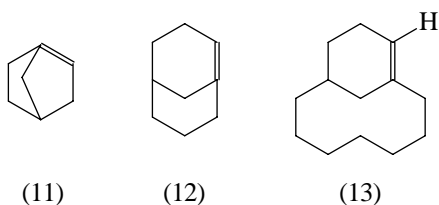
Еще более напряженной является молекула (8). Здесь все четыре валентности атомов углерода №1 и 7 направлены в одну полусферу. Наконец, совершенно уникальным соединением является

1,1,1-пропеллан (9), в молекуле которого четыре связи атомов углерода № 1 и 3 помещаются внутри конуса с углом при вершине около 90° . Энергия напряжения в этой молекуле чрезвычайно велика, и тем не менее это соединение существует (выход вещества составил 50%, великолепный результат для столь экзотического соединения).

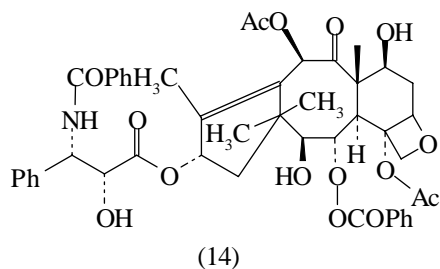
С другим случаем углового напряжения можно встретиться в химии так называемых мостиковых соединений. Примером их служит структура (10)



Здесь метиленовая группа *a* составляет мостик, перекинутый через восьмичленный цикл, а атомы *б* называются головами мостика. Существует правило Бредта, в соответствии с которым двойная связь не может находиться в голове мостика. Напряжение, которое развивается здесь из-за деформации валентных углов, велико в случае относительно небольших циклов. Действительно, соединение (11) слишком напряжено, чтобы существовать, однако углеводород (12) был получен: независимо друг от друга его синтезировали Маршалл и Вайзман. Этот углеводород весьма реакционноспособен и при отсутствии катализатора присоединяет по двойной связи молекулу воды. С увеличением цикла напряжение падает, и в молекуле соединения (13) для атомов углерода, связанных двойной связью, реализуются нормальные валентные углы.

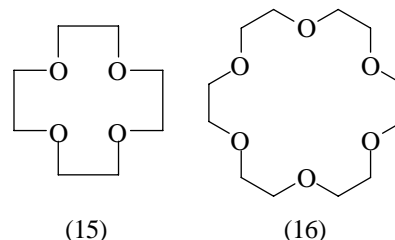


Отметим, что в последние годы из тисса были выделены физиологически активные соединения — таксолы, представляющие интерес для лечения онкологических заболеваний. Некоторые таксолы содержат в молекуле двойную связь в голове мостика, то есть являются антибредтовскими соединениями, как, например, соединение (14):



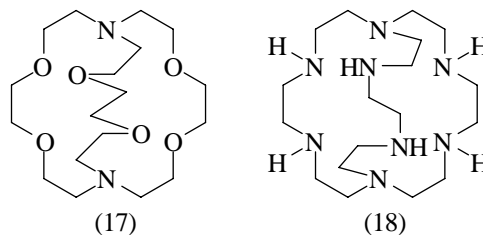
КАК РАСТВОРИТЬ ХЛОРИСТЫЙ НАТРИЙ В БЕНЗОЛЕ?

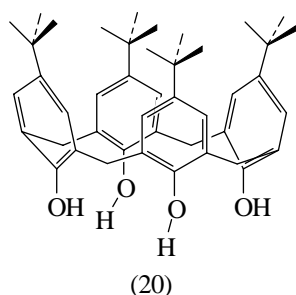
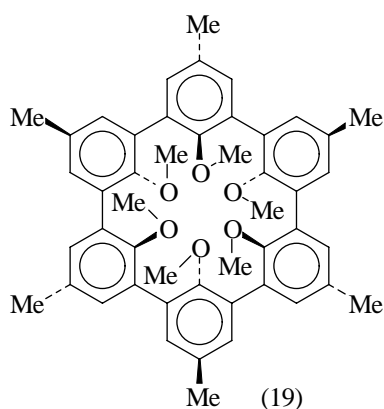
В 1967 году в “Журнале Американского химического общества” была опубликована статья Педерсена, посвященная синтезу и свойствам циклических простых полиэфиров, таких, как (15) и (16):



Молекулы этих соединений имеют конформацию короны, поэтому их назвали краун-эфирами. Между атомами кислорода в их молекулах имеется пустое пространство, куда может поместиться тот или иной катион. Для соединения (15) размеры этого пространства составляют 0,12–0,15 нм, что соответствует диаметру катиона Li^+ (0,12 нм); для соединения (16) диаметр внутреннего кольца колеблется в пределах 0,26–0,32 нм. Поскольку диаметр иона K^+ составляет 0,266 нм, именно с калием краун-эфир (16) образует прочный комплекс. Были синтезированы также краун-эфиры, комплексующие ионы натрия, рубидия, цезия. Поскольку в молекулах краун-эфиров находится несколько метиленовых групп, они хорошо растворяются в углеводородных растворителях, например в бензоле. Поэтому комплекс соли щелочного металла также оказывается растворимым в углеводородах. Внешне это выглядит как растворение соли в бензоле, что, конечно, в 1967 году казалось необычным. Неудивительно, что Педерсен включил в свою статью описание того, как хлористый натрий в присутствии краун-эфира растворяется в бензоле. Однако для практики органического синтеза важнее приготовить растворы иных солей в углеводородных растворителях. Так появились малиновый бензол (перманганат калия + (16) + бензол) и оранжевый бензол (бихромат калия + (16) + бензол) — очень удобные окислительные реагенты.

Дальнейшее развитие исследований привело к синтезу криптанов (17), саркофагинов (18), сферандов (19), каликсаренов (20). Все эти соединения образуют очень прочные комплексы. Например, ион цинка прячется в комплексоне (18) как в саркофаге.

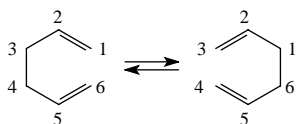




Молекула каликсарена (20) похожа по форме на баскетбольную корзину, в которой могут поместиться различные комплексообразователи. Во всех случаях существует строгое соответствие между комплексообразователем и лигандом. Исследование этих соединений важно не только в прикладном отношении, хотя практические их приложения очевидны. Эти вещества позволяют подойти к пониманию проблемы молекулярного узнавания, важной для молекулярной биологии. Как, например, белые кровяные тельца различают эритроциты и чужеродные клетки микроорганизмов? Очевидно, что это происходит на молекулярном уровне, но как? Приблизиться к ответу на этот вопрос помогает понимание того, как молекулы краун-эфиров и подобные им различают катионы и узнают тот, с которым может образоваться комплекс.

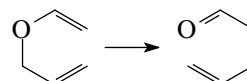
“МОЛЕКУЛА БЕЗ СТРУКТУРЫ”

1,5-Диены способны к термической перегруппировке, которая была изучена Копом и может быть представлена следующей схемой:

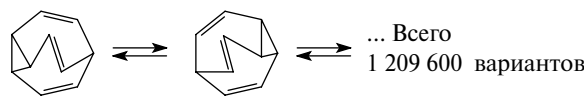


Процессы, происходящие при перегруппировке Копы, сводятся к перемещению двойных связей из положений 1, 2 и 5, 6 в положения 2, 3 и 4, 5, а также к разрыву связи между атомами 3, 4 и образованию связи между атомами 1 и 6. Выше приведена схема так называемой вырожденной перегруппировки,

когда из гексадиена-1,5 получается он же. В других случаях продукт перегруппировки существенно отличается от исходного вещества. Например, винилаллиловый эфир перегруппировывается в пентен-5-аль-1:



Перегруппировка Копы часто используется в органическом синтезе, нередко она протекает даже при 0°C. Благодаря этой перегруппировке углеводород бульвален приобретает удивительную способность превращаться в самого себя более миллиона раз:

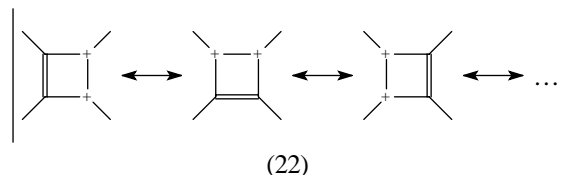
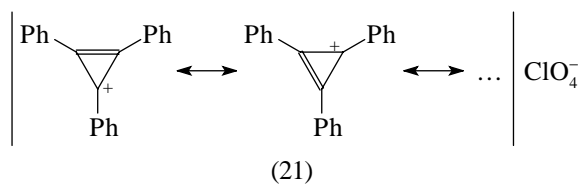


Бульвален

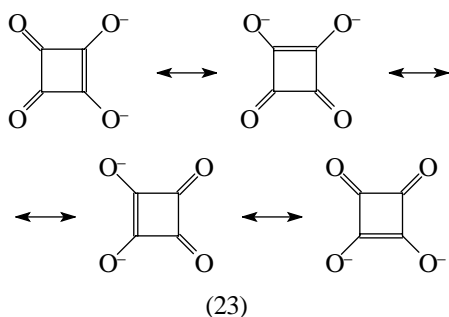
Вырожденная перегруппировка Копы в молекуле бульвалена делает возможным существование огромного числа взаимных расположений двойных связей и трехчленного цикла. Это приводит к тому, что в некоторых условиях нельзя сказать, принадлежит ли данный углеродный атом двойной связи или трехчленному циклу. Такой выбор обычно делают на основании анализа спектра протонного магнитного резонанса (ПМР), в котором протоны, присоединенные к углеродам трехчленного цикла, и протоны при двойной связи дают сигналы в разных областях спектра. Действительно, при -25°C в спектре ПМР бульвалена имеются сигналы при δ 2,1 и 5,7 м.д. Однако при +100°C в спектре ПМР бульвалена обнаруживается лишь один сигнал при δ 4,2 м.д., что означает спектральную идентичность всех протонов. В результате непрерывно протекающей перегруппировки Копы метиновые группы бульвалена как бы ползают по поверхности шара (бульвален — кристаллическое вещество с температурой плавления +96°C).

НЕПРИВЫЧНАЯ АРОМАТИКА

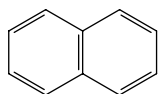
Типичное ароматическое соединение — бензол. Особенностью ароматических соединений является существование единого электронного облака, охватывающего всю ароматическую систему. Для того чтобы оно возникло, необходимо: чтобы молекула была циклической и плоской, чтобы входящие в нее углеродные атомы находились во втором валентном состоянии и, наконец, чтобы число π -электронов в системе было $4n + 2$, где n — числа натурального ряда: 0, 1, 2... (правило Хюккеля). Бензол отвечает случаю, когда $n = 1$. Если $n = 0$, то можно представить несколько вариантов структур ароматических соединений с малыми циклами, все они имеют ионный характер. Широко известны соли циклопропепенила, например (21). Ароматическим является двухзарядный катион (22).



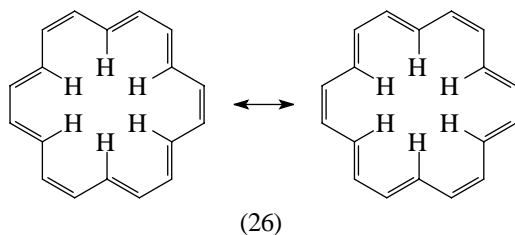
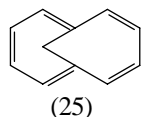
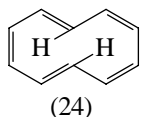
Стабилен и дианион квадратной кислоты (23):



В молекуле нафталина



имеется 10 π -электронов, что отвечает случаю, когда $n = 2$. Однако правило Хюккеля было выведено для моноциклических соединений. В соответствии с ним на роль ароматического могло бы претендовать соединение (24):



Однако это соединение не является ароматическим, так как атомы водорода, показанные на схеме, отталкиваются друг от друга и деформируют молекулу так, что она перестает быть плоской. Если же атомы водорода заместить метиленовой группой, соединение (25), то π -электронная система становится планарной. 1,6-Метано[10]аннулен (25) — бледно-желтое кристаллическое вещество с температурой плавления 28–29°C. Соединение (26) — [18]аннулен — является примером, когда $n = 4$.

Представленный в статье материал калейдоскопичен. Любая структура заслуживает специального обстоятельного обсуждения, автор же ставил целью представить несколько любопытных (с его точки зрения) структур. Возможно, эти сведения будут полезны, например при работе в рамках факультета.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шилл Г. Катенаны, ротаксаны и узлы. М.: Мир, 1973. 212 с.
2. Кузнецов М.А., Мильман Б.Л., Шевченко С.М. Облик молекулы. Л.: Химия, 1989. 128 с.
3. Керн Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. М.: Химия, 1981. Т. 1. С. 287.
4. Михайлов Б.М., Поваров Л.С. // Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева. 1967. Т. 12, № 1. С. 77–86.
5. Золотухин И.В. Фуллерит — новая форма углерода // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 2. С. 51–56.

* * *

Владимир Иванович Высоцкий, профессор, доктор химических наук, зав. кафедрой органической химии Дальневосточного государственного университета, действительный член Академии естественных наук. За достижения в области органического синтеза удостоен медали Густава Ванага Латвийской академии наук. Область научных интересов: тонкий органический синтез, химия фосфорорганических соединений. Автор более 140 научных работ и нескольких изобретений.