



СИГМА- АРОМАТИЧНОСТЬ

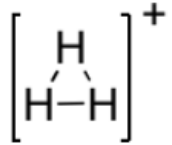
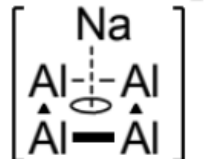
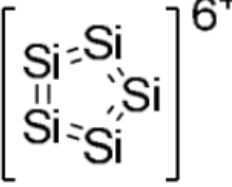
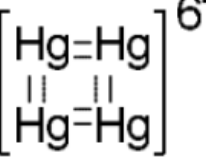
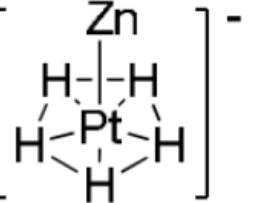


РИЗВАНОВ ТИМУР
СУНЦ МГУ 11Х

В последнее время понятие ароматичности значительно расширилось. Было показано, что плоские системы образованные не только π -, а и σ -связями могут быть ароматичными, при соблюдении правила Хюккеля (должно содержаться $4n+2$).

БЛАГОДАРЯ СИГМА-АРОМАТИЧНОСТИ УСТОЙЧИВЫ НЕКОТОРЫЕ СОЕДИНЕНИЯ.

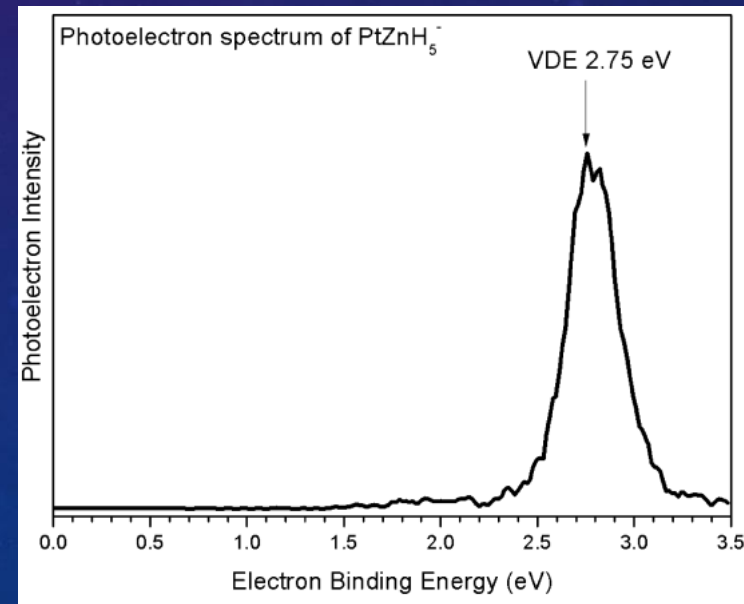
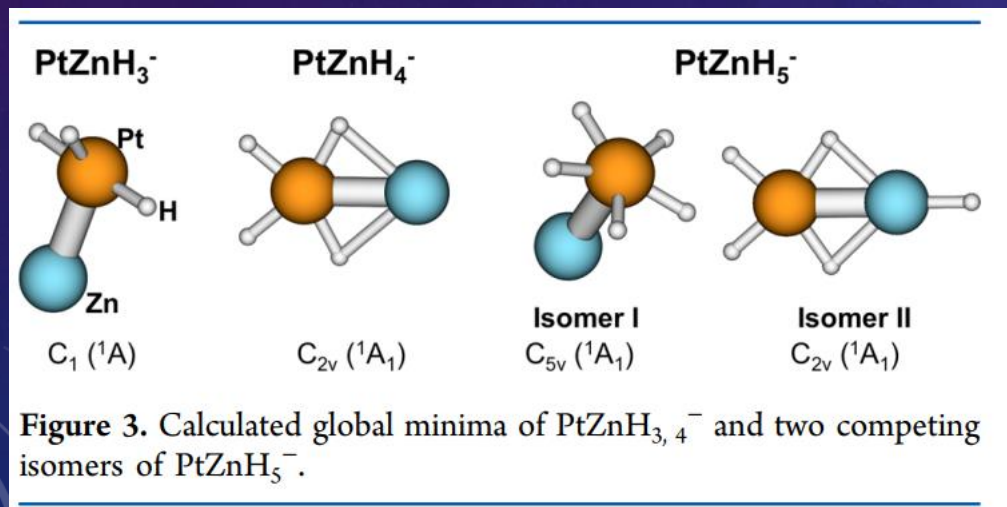
- Так, катион H_3^+ находится в значительном количестве в межзвездном пространстве.
- Лазерное испарение смеси алюминия с Na_2CO_3 приводит к образованию отрицательно заряженного иона $[\text{NaAl}_4]^-$, который имеет ось симметрии 4-го порядка.
- Si_5^{6+} входит в состав кристаллов $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$
- Кристаллическая амальгама натрия Na_3Hg_2 содержит плоско квадратный анион Hg_4^{6-}

Структура					
Кол-во e^-	2	14	14	14	6

ПЕРВОЕ ПОЛУЧЕННОЕ СИГМА-АРОМАТИЧНОЕ СОЕДИНЕНИЕ

Существование σ ароматичности было предположено теоретически. Она была предсказана для многих кластеров с водородом (Cu_nH_n , Ag_nH_n и др.), а также в космическом пространстве было найдено σ ароматичное соединение H_3^+ . Также σ ароматичность была предсказана для H_5^- . Поэтому ученые попытались воссоздать подобную частицу с цинком и платиной и получили ZnPtH_5^- .

При получении этого аниона также получались другие соединения водорода и платины: ZnPtH_4^- и ZnPtH_3^- , а также предположили два возможных строения ZnPtH_5^- . Однако по фотоэлектронному спектру определили, что реальности соответствует именно Изомер 1.



MO ZnPTH_5^-

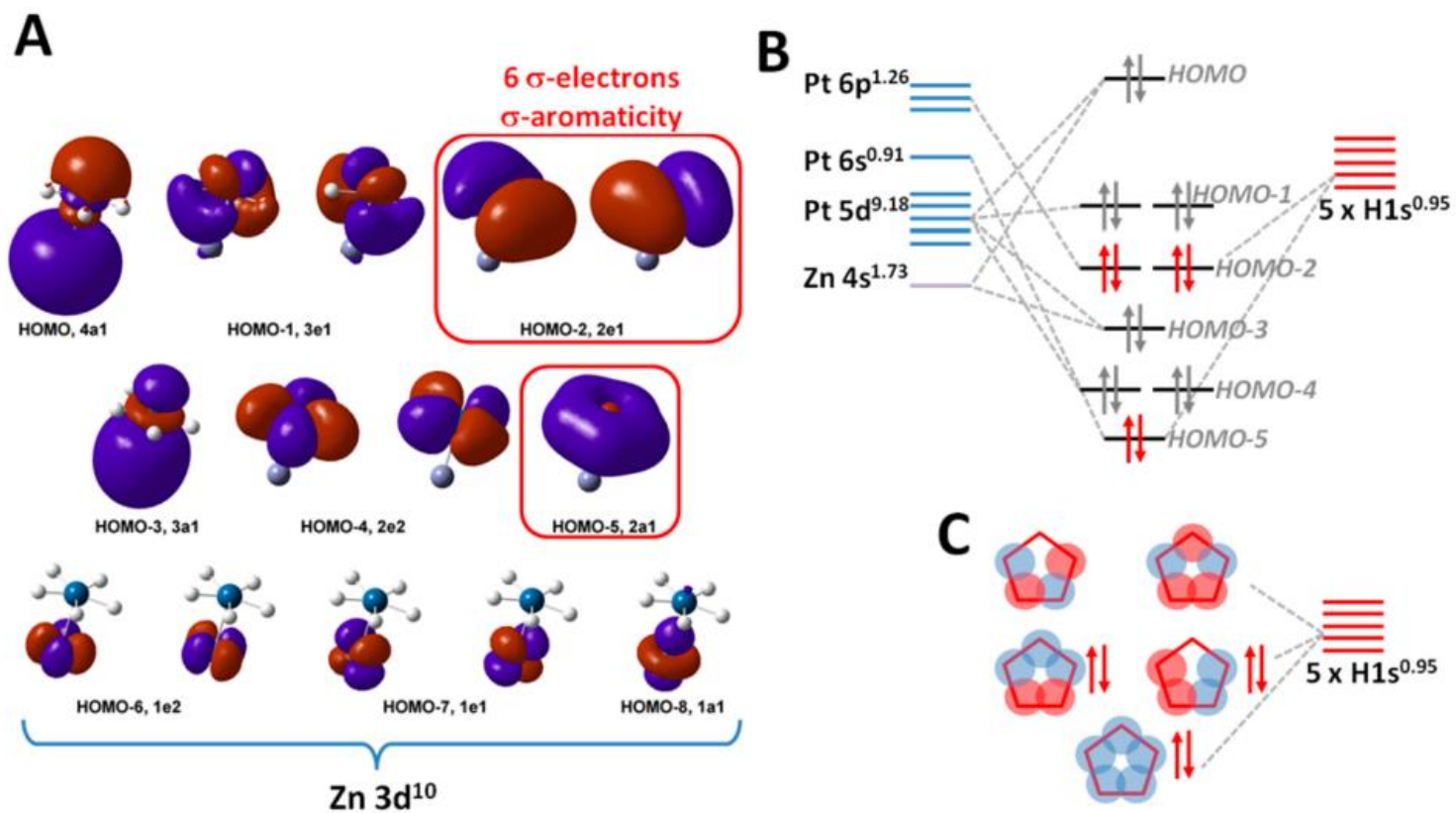
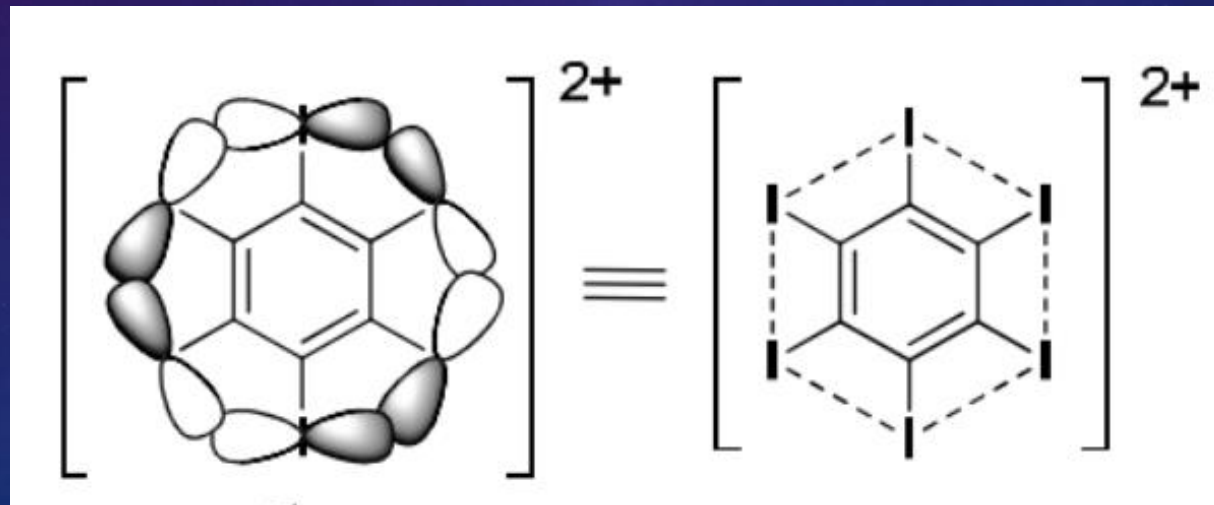


Figure 4. Chemical bonding in PtZnH_5^- . (A) Valence MOs, with the ones outlined in red corresponding to the σ -aromatic unit. (B) Correlation diagram for the valence MOs; the MOs outlined in red in (A) are highlighted. (C) A qualitative scheme for the formation of σ -MOs from five 1s AOs on H atoms in a pentagonal arrangement; the three lowest-energy MOs are analogous to those populated in the cluster; their population makes the cluster obey the $(4n + 2)$ Hückel's rule for aromatic compounds, with $n = 1$.

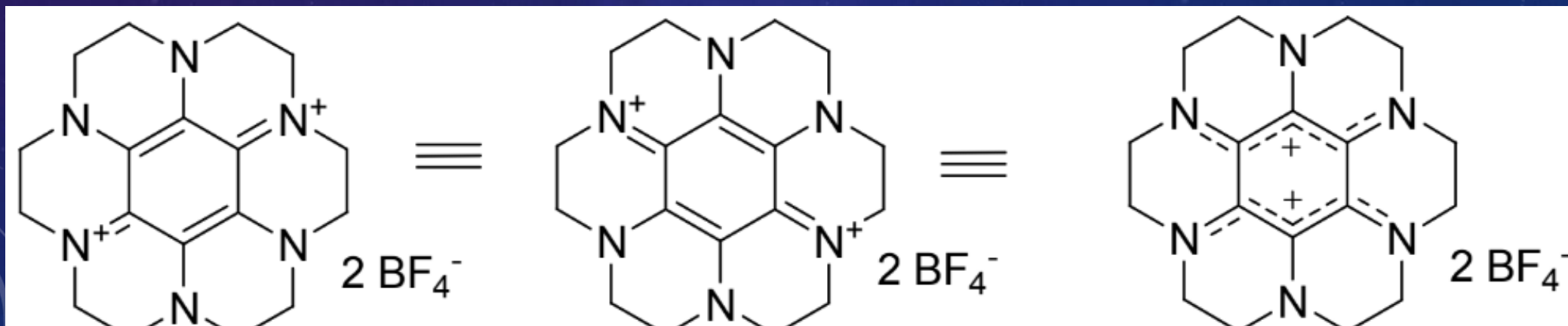
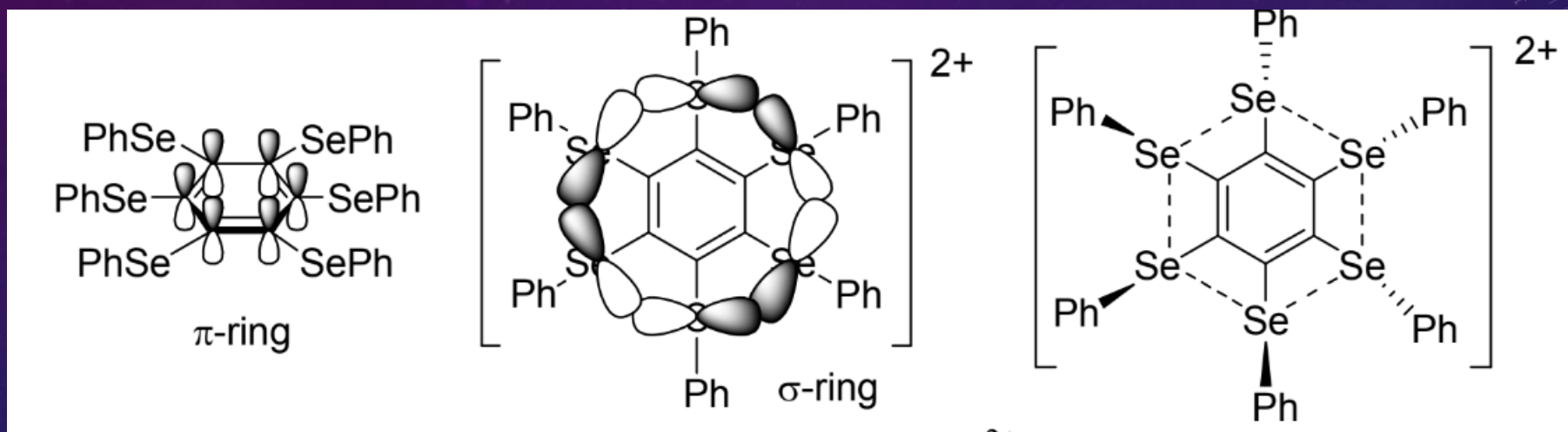
ДВОЙНАЯ АРОМАТИЧНОСТЬ

Кроме σ -ароматических соединений химикам удалось получить молекулы, которые в своей структура которых стабилизирована как π - так и σ -ароматичностью.

Так, $[\text{C}_6\text{I}_6]^{2+}$ обладает повышенной устойчивостью, т.к. атомы йода образуют сигма-ароматичную систему.



ЕЩЕ 2 ПРИМЕРА ДВОЙНОЙ АРОМАТИЧНОСТИ



ЛИТЕРАТУРА

1. McCall, B. J.; et al. Dissociative Recombination of Rotationally Cold H₃⁺. *Physical Review A*. 2004, 70, 052716. doi:10.1103/PhysRevA.70.052716
2. Li, X.; et al. Observation of All-Metal Aromatic Molecules. *Science* 2001, 291, 859. doi:10.1126/science.291.5505.859.
3. Kuhn, A.; et al. Li NMR Spectroscopy on Crystalline Li₁₂Si₇: Experimental Evidence for the
4. Aromaticity of the Planar Cyclopentadienyl-Analogous Si₅⁶⁻ Rings. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50, 12099. doi:10.1002/anie.201105081.
5. Kuznetsov, A. E.; et al. Aromatic Mercury Clusters in Ancient Amalgams. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40, 3369. doi:10.1002/1521-3773(20010917)40:18<3369::AID-ANIE3369>3.0.CO;2-Z.
6. Zhang, X.; et al. PtZnH₅, A σ -Aromatic Cluster. *J. Phys. Chem. Lett.* 2014, 5, 1596. doi:10.1021/jz500322n.
7. Sagl, D. G.; et al. The Stable Singlet Ground State Dication of Hexaiodobenzene: Possibly a σ -Delocalized Dication. *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 5827. doi: 10.1021/ja00225a038.

И др. Если кому надо (никому), могу скинуть полный список.

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ

P.S. Если заценил доклад, подписывайся, там много СИГМ:
@charisma_aesc (https://vk.com/charisma_aesc)

