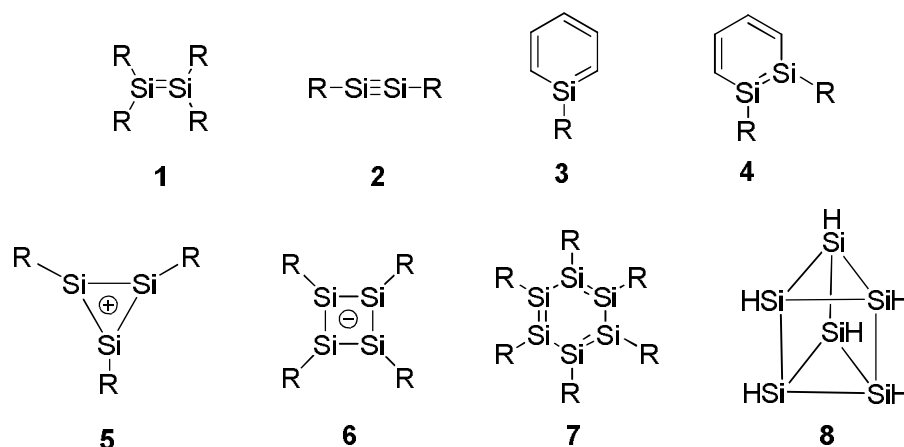


Трициклический ароматический изомер гексасилабензола

Бензол был открыт Фарадеем в 1825 году, и до сих пор служит эталоном ароматичности и лучшей иллюстрацией правила Хюккеля. Последнее гласит, что наличие $4n+2$ циклически делокализованных π -электронов обеспечивает ароматичность и, как правило, стабилизацию молекулы. Действительно, бензол имеет более 200 изомеров, и все они существенно менее устойчивы, чем бензол.

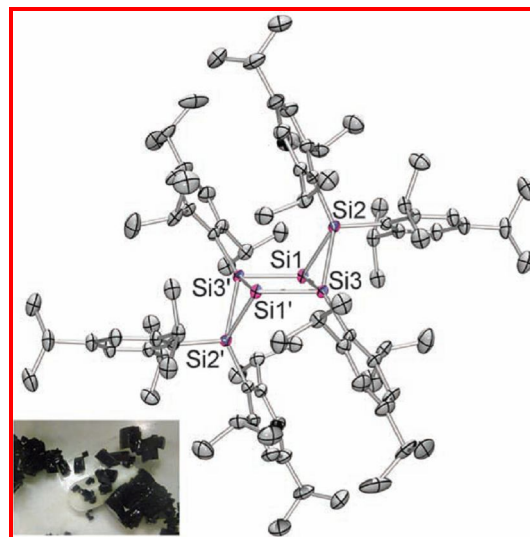
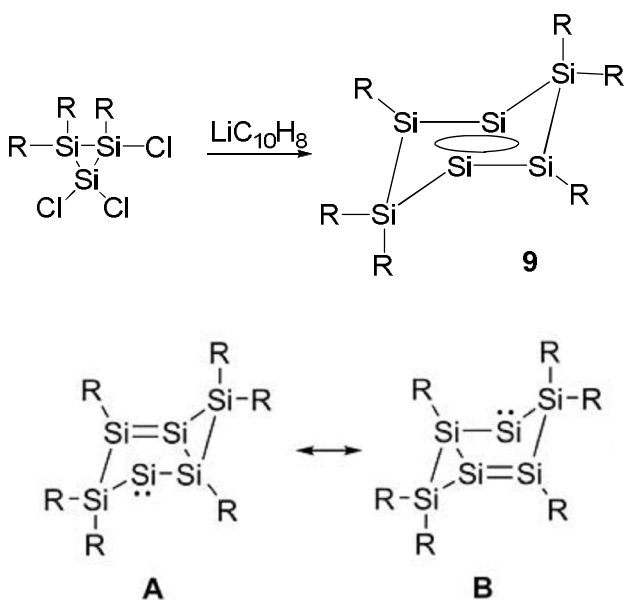
Перспектива ароматичности кремниевых аналогов бензола долгое время игнорировалась, т.к. считалось, что кремний не способен образовывать стабильные π -связи. Однако в 1981 году был получен стабильный дисилен с $\text{Si}=\text{Si}$ связью, стерически защищенный объемными мезитильными группами (1). С тех пор синтезировано более 100 подобных дисиленов и даже несколько соединений с тройной $\text{Si}\equiv\text{Si}$ связью, устойчивость которых обеспечивается стерической и (или) электронной стабилизацией (2). Были получены и кремнийорганические молекулы с циклически делокализованной планарной хюккелевской π -системой – сила- (3) и 1,2-дисилабензолы (4). Дальше больше, ученые создали потенциально ароматические персила-аналоги циклопропенильного катиона (5) и циклобутаденильного аниона (6). Энтузиазм же в отношении гексасилабензола (7) угас, поскольку расчеты показали, что он должен существовать подобно циклогексану в форме кресла (прощай, правило Хюккеля и все его последствия !). До недавнего времени единственным экспериментально полученным соединением с шестью атомами кремния в цикле был лишь неароматический гексасилапризман (8).



Но ведь законы жанра таковы, что только вечно сомневающийся способен сделать открытие. В январском номере журнала *Science* (29 Jan 2010, vol. 327, p. 564-566) опубликована статья английских ученых, осуществивших синтез ароматического изомера гексасилабензола Si_6R_6 , где R = 2,4,6-триизопропилфенил (9). Соединение оказалось на редкость устойчивым. Красивые темно-зеленые кристаллы гексасилабензола ($\lambda_{\text{max}} = 623$ нм) на воздухе не подвергаются заметным изменениям в течение нескольких часов, а в растворе - в течение минут. Плавление сопровождается разложением при 216 °С. Рентгеноструктурное исследование показало, что гексасилабензол 9 имеет трициклическую структуру и креслоподобную конформацию. А как же ароматичность? Соединение явно не вписывается в знакомую концепцию ароматичности.

На основании данных физико-химических и расчетных методов авторы пришли к выводу, что электронная структура молекулы 9 может быть описана как резонансный гибрид $\text{A}\leftrightarrow\text{B}$. В отличие от обычной шести- π -электронной ароматической хюккелевской системы, в молекуле 9 подвижные электроны – трех разных типов. Два π -, два σ - и два n -электрона циклически делокализованы вдоль системы из четырех кремниевых центров,

при этом σ -остов формально прерван двумя насыщенными мостиками SiR_2 . Очевидно, атомы кремния в гексасилабензоле **9** имеют различные степени окисления: +2 (SiR_2), +1 (SiR) и 0 (Si). В бензоле формальная степень окисления всех шести углеродных атомов равна +1. Таким образом, в молекуле **9** наблюдается двойная внутримолекулярная дисмутация. Авторы предложили термин “**дисмутационная ароматичность**” (dismutational aromaticity) для этого явления, который в принципе может быть применен к любому классическому ароматическому соединению, по крайней мере, с шестью кольцевыми атомами.

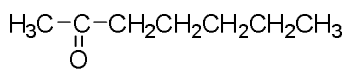


Химия сыра или ... чем пахнут нестиранные носки ?

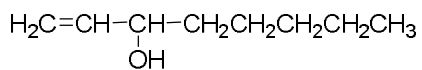
Начнем с самого начала. В теплое молоко вводят безвредные бактерии, способные продуцировать молочную кислоту. Как только молоко становится достаточно кислым ($\text{pH } 5.5$), в игру вступает реннин – фермент, катализирующий гидролиз белков. Именно его работа служит причиной осаждения казеина и створаживания молока. Творог отделяют от сыворотки, отжимают, солят (чтобы предотвратить рост микроорганизмов) и оставляют для “созревания” сыра.

Почему сыр пахнет ? В процессе его созревания ферменты (липазы и протеазы) продолжают разрушать белки и другие макромолекулы, что приводит к образованию небольших летучих молекул. Иногда образуются газы, например NH_3 или CO_2 . И если у них нет возможности улетучиться, то в сыре образуются дырки. В сыр для созревания могут добавлять специальные вещества, например, голубую плесень *Penicillium roqueforti*, которая продуцирует специфический аромат Рокфора, Стилтона и других голубых сыров.

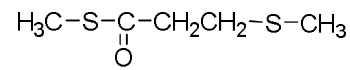
Так чем же пахнет сыр ? Во многих мягких сырах в изобилии присутствуют карбоновые кислоты с короткой или средней углеродной цепью. В процессе ферментативного окисления они могут превращаться в кетоны, альдегиды и эфиры. Гептанон-2 – один из целого ряда метилкетонов, обнаруженных в голубых сырах. 1-Октен-3-ол и S-метил 3-(метилтио)пропантиоат отвечают за запах сыра Камемберт.



Гептан-2-он



1-Октен-3-ол

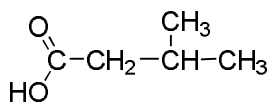


S-Метил 3-(метилтио)пропантиоат

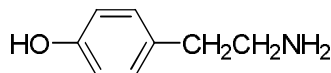
Почему некоторые сыры пахнут сильнее других ? В жире овец и коз гораздо больше производных карбоновых кислот с короткой цепью (триглицеридов). Таким образом, сыр, изготовленный из козьего или овечьего молока, созревает быстрее и содержит больше маленьких душистых молекул. И еще, чем дольше сыр солится, тем более насыщенным становится его аромат.

Некоторых москитов (*Anopheles gambiae*) одинаково сильно привлекает запах сыра Лимбургер и ... давно нестиранных носков. Ученые установили, что в созревании этого сыра и разложении жира на поверхности кожи человека участвуют одни и те же бактерии, продуцирующие карбоновые кислоты, которые так привлекают москитов. 3-Метилбутановая кислота - один из таких аттрактантов.

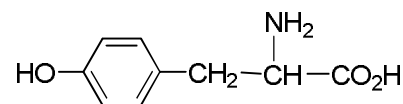
Интересно, что некоторые сыры нельзя употреблять в пищу одновременно с приемом определенных лекарств. Сыры Стилтон и Камемберт, наряду с красным вином и пивом, содержат тирамин, накопление которого может стать причиной опасного повышения кровяного давления. К счастью, печень содержит два типа энзимов – моноаминоксидаз (MAOs), один из которых метаболизирует (разрушает) тирамин, превращая его в аминокислоту тирозин. Среди лекарств-антидепрессантов есть ингибиторы моноаминоксидаз и, таким образом, их одновременное употребление с сыром может привести к повышению давления.



3-Метилбутановая кислота



Тирамин

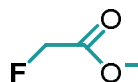


Тирозин

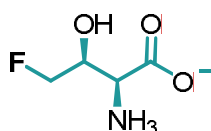
(По материалам S. Cotton, *Education in Chemistry*, 2000, November, p.145)

Заставим микробы служить нам на пользу !

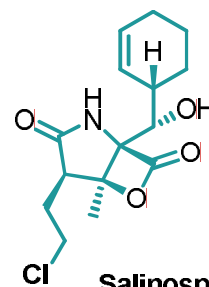
Фторорганические соединения играют важную роль в медицинской химии: почти 15% фармацевтических препаратов включают, по крайней мере, один атом фтора и демонстрируют более высокую эффективность, чем их не содержащие фтор аналоги. Природа – ценный источник полезных веществ. К сожалению, в отличие от других галогенидов фторорганические соединения встречаются в природе очень редко. Пока обнаружено только пять таких соединений. Два из них – фторацетат и 4-фтортреонин – производятся весьма необычными бактериями *Streptomyces cattleya*. В 2002 был выделен и охарактеризован энзим флуориназа *S. cattleya*, отвечающий за образование связи C-F.



фторацетат



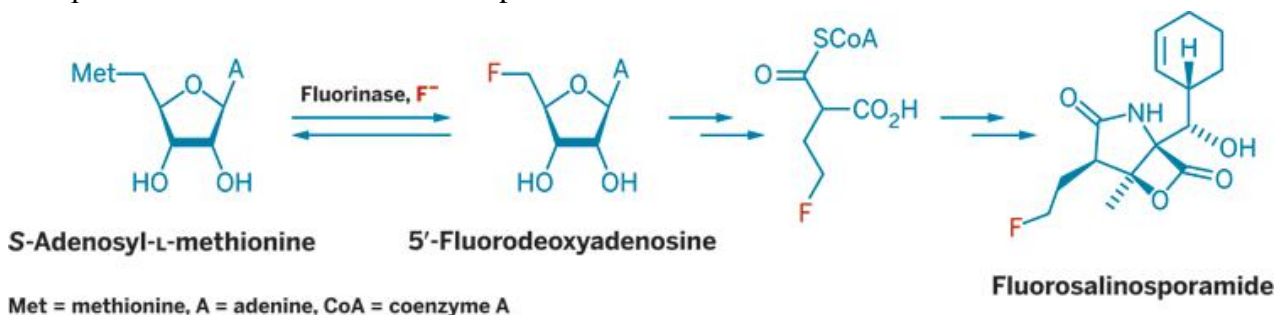
4-фтортреонин



Salinosporamide A

Американские и английские ученые А. S. Eustaquio, D. O'Hagan и B.S. Moore осуществили блестящий эксперимент (*J. Nat. Prod.* 2010, doi: 10.1021/np900719u). Суть его

такова. Бактерии *Salinospora tropica*, найденные в океанических отложениях, продуцируют противораковые и антибиотические соединения. Одно из них – хлорсодержащий Salinosporamide A. Было установлено, что атом хлора играет немаловажную роль в механизме биологического действия этого вещества. Значит, если хлор заменить на фтор, то можно получить более эффективный лекарственный препарат. На практике лабораторный синтез молекулы с четырьмя хиральными центрами – весьма трудная задача. Чтобы получить Fluorosalinoporamide ученые заменили ген хлориназы в *Salinospora tropica* на ген флуориназы. Модифицированные таким образом бактерии начали превращать S-аденозил-L-метионин в 5'-фтордеоксиаденозин – ключевой интермедиат в синтезе Fluorosalinoporamide.



Новости кафедры, факультета, университета

- ✚ Накануне Нового года по поручению Президента РФ губернатор Ростовской области В.Ф. Чуб вручил государственные награды. В числе награжденных – заведующий кафедрой органической химии Александр Федорович Пожарский. Ему присвоено звание “Заслуженный деятель науки РФ”.
- ✚ Распоряжением правительства РФ от 16 января 2010 г. № 13-р Южный федеральный университет получил статус автономного университета. Распоряжение подписал премьер В.В. Путин.
- ✚ 19 Февраля аспирант кафедры Максим Мех успешно защитил кандидатскую диссертацию на тему: “Синтезы на основе 5,6-бис(диметиламино)аценафтилена” (научные руководители – проф. А.Ф. Пожарский и В.А. Озерянский).
- ✚ Одними из победителей конкурса на лучшую научно-исследовательскую работу преподавателей ЮФУ стали А.В. Гулевская, Е.Б. Цупак, В.В. Коструб и О.Н. Буров, представившие совместную работу под названием “Реакции с нуклеофилами как метод функционализации и трансформации гетероциклических систем на основе урацила”.
- ✚ Результаты экзамена по органической химии на 3 курсе в зимнюю сессию до и после 1-ой пересдачи (экзаменатор – проф. А.Ф. Пожарский):

1 (23)	2	5/7	9/13	6/1	1/0	39
2 (18)	-	3	9/11	5/3	1	17
3 (18)	2	4	4/8	8/4	-	33
Итого после пересдачи	4	14	32	8	1	
Итого в %	6.8	23.7	54.2	13.6	1.7	30.5

Как видно из таблицы, процент “тихих” троечников и “хронических” двоечников растет. Так и хочется к определению “высшее образование” добавить “высшее вспомогательное образование”.