

Конференция в Железноводске

С 25 по 30 апреля 2011 г в Железноводске проходила Вторая Международная научная конференция "Новые направления в химии гетероциклических соединений". На нее съехалось около 130 зрелых и молодых учёных со всех уголков страны. Три больших доклада сделали американские ученые - выходцы из России. Выражаем благодарность организатору и председателю данной конференции проф. Аксёнову А.В.



Общая фотография участников

Нашу кафедру с устными докладами представляли проф. Гулевская А.В., к.х.н., ст. преп. Филатова Е.А. и магистр Антонов А.С.



Открывал работу конференции проф. Пожарский А.Ф. Близким нам по гетероциклической, ацетиленовой и металл-каталитической тематике и, пожалуй, самым ярким оказался доклад проф. В. Геворгяна из Чикагского ун-та (США). В его молодежной группе работает 15 исследователей из доброго десятка стран. Требование шефа к диссертациям аспирантов: не менее 5 публикаций в журналах с импакт-фактором не менее 5, т.е. речь идет о журналах калибра JACS, Angew. Chem. и выше. Недавно одна девушка из Латвии поставила рекорд - 15 таких публикаций за три года! На фуршете нам удалось поближе познакомиться и сфотографироваться с проф. Геворгяном (между прочим, в середине 1970-х он делал первые шаги в органической химии на нашем факультете под руководством Ю.Алексеева, изучая явление дихроизма).



Проф. Пожарский А.Ф. открывал конференцию и вел первое заседание



На фуршете, в центре проф. V. Gevorgyan с Антоновым А.С. и Филатовой Е.А.

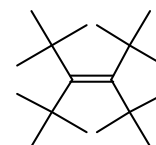
Как всегда, участие в конференции – это не только новые знакомства, дискуссии и обмен идеями; это еще хороший заряд и вдохновение на работу.

Ну и конечно, находясь в таком известном курортном городе как Железноводск, мы не упустили возможность погулять, подышать свежим воздухом и совершить экскурсии. В первый же день весёлой компанией выбрались в парк и в трудном подъёме покорили вершину горы Железной.

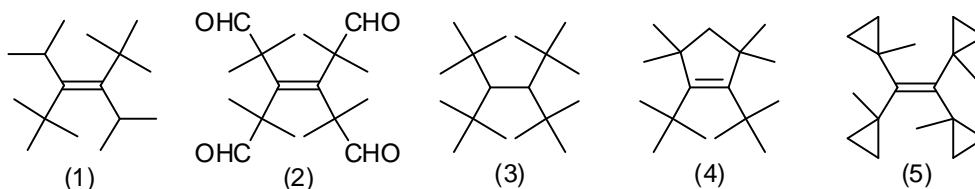


Тетра-трет-бутилэтилен: очередная неудача

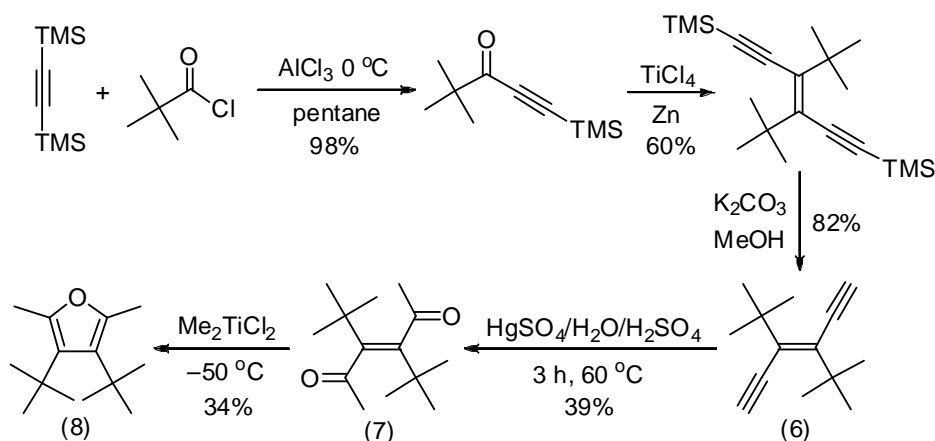
Полный лабораторный синтез сложной органической молекулы может занять не один год и даже потребовать для своей реализации создания специальных экспериментальных подходов и новых методов синтеза. Все реже, но и в настоящее время случается так, что простая по строению молекулярная система не позволяет по каким-либо причинам завершить, казалось бы, успешно спланированный синтез. Одна из таких причин – высокое стерическое напряжение, как например, в молекуле тетра-трет-бутилэтилена, где четыре трет-бутильных группы вынуждены расположиться в одной плоскости. Всяческое сопротивление этому растянуло историю неудачных попыток его синтеза уже на 33 года! Нельзя не согласиться и с тем, что неудачи обогащают наши практические знания о получении пространственно затрудненных органических молекул.



Недавний подход немецких исследователей (*Eur. J. Org. Chem.*, **2009**, 2141) оказался наиболее поучительным, а его авторы были *практически уверены* в успехе. Впрочем, их коллеги-предшественники тоже были весьма близки к финалу, если учесть относительную доступность алкена (1) (в виде смеси *E*- и *Z*-изомеров), тетраальдегида (2) и тетра-*трет*-бутилэтана (3).



Однако ранее ученым так и не удалось функционализировать изопропильные группы в (1), восстановить альдегидные группы в (2) и дегидрировать алкан (3) (обзор предыдущих неудачных попыток см. *Struct. Chem.*, **2006**, 17, 419). Например, циклический алкен (4) может быть получен из диэтилового эфира 2,2,4,4-тетраметилглутаровой кислоты в 14 стадий, но применить аналогичную стратегию к синтезу самого тетра-*трет*-бутилэтилена оказалось невозможным. Даже гидрирование тетракис(1-метициклопропил)этилена (5), хотя и не затрагивает пространственно экранированную кратную связь, заканчивается получением *вторичных*, но не *третичных* бутильных групп! Ведь по данным DFT-расчетов, энергия напряжения (strain energy) тетра-*трет*-бутилэтилена (93 ккал/моль) более чем втрое превышает таковую для ди-*трет*-бутил-диалкилэтиленов, включая соединение (1) (20–30 ккал/моль). Тем не менее, энергия напряжения некоторых производных кубана может быть выше 140 ккал/моль, что не мешает им существовать в реальности. С этим положением вещей можно поспорить, поскольку в кубане пространственные напряжения распределены более равномерно по кубическому каркасу из 12 ребер-связей, а в тетра-*трет*-бутилэтилене локализованы практически только на одной центральной двойной связи.



В новый подход были вовлечены различные ацетиленовые производные, а ключевым веществом стал дикетон (7) (детали синтеза приведены на схеме). Авторы справедливо рассматривали ацетиленовую группу как "*трет*-бутильную, сложенную наподобие зонтика". В обычных условиях гидратация ацетиленового фрагмента и диметилирование промежуточного кетона дают в две стадии *трет*-бутильную функцию. Однако дважды "раскрыть зонтик" в молекуле гексендиина (6) не удалось. Хотя первая стадия задуманного превращения и дает с умеренным выходом соединение (7) (его наработали в несколько порций по 50–100 мг), под действием диметилдихлортитана дикетон вместо

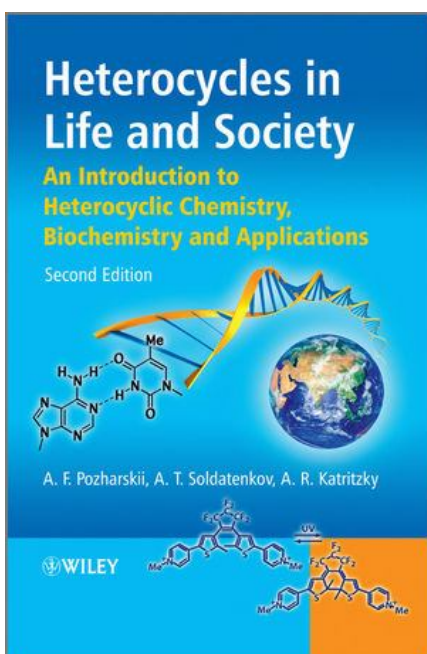
ожидаемого алкилирования превращается в сложную смесь продуктов, из которой не без сожаления был извлечен лишь фуран (8). Очевидно, координация металлорганического реагента по атому кислорода кетона (7) резко снижает кратность этиленовой связи, и в промежуточном комплексе успевают произойти поворот составных частей молекулы с последующей гетероциклизацией. Такое развитие событий оказывается выгоднее, чем преодоление энергетического барьера в 93 ккал/моль.

Авторы считали свой подход "идеальным", но вынуждены были отступить со словами "...мы прекращаем наши попытки получить тетра-*трет*-бутилэтилен из (6), (7) и аналогичных соединений". Не означает ли это полную капитуляцию? Время покажет.

В.А. Озерянский

Новости кафедры, факультета, университета

- ❖ 13 Мая 2011 г на Учёном совете факультета переизбраны на должность зав. кафедрами аналитической и органической химии проф. Черновьянц М.С. и проф. Пожарский А.Ф. Кафедру химии природных соединений впервые занял по конкурсу проф. С.В. Курбатов.
- ❖ В рамках недели науки 21 апреля на секции органической химии выступали с докладами студенты 4 курса. Первое место за интересную работу и прекрасное выступление было присуждено Лазаревичу Роману. Второе и третье места разделили соответственно Гаркушенко Виктория и Судаков Сергей. Поздравляем их и желаем дальнейших творческих успехов!



❖ 13 Апреля 2011 г издательство J. Wiley & Sons выпустило в свет 2-ое издание книги А.Ф. Пожарского, А.Т. Солдатенкова и А.Р. Катрицкого "Heterocycles in Life and Society". Первое издание вышло там же в 1997 году и позднее (2004 г) было переиздано в Греции (на греческом языке) как учебник для студентов биомедицинских специальностей. Новое издание (400 стр., 12 глав) примерно на треть больше предыдущего. Помимо сведений о роли гетероциклов в процессах жизнедеятельности в него вошли новейшие данные об использовании гетероциклов в качестве лекарств, молекулярных сенсоров, функциональных красителей, материалов для наноэлектроники, биоинформатики и т.п.

В книгу включена новая глава «Гетероциклы и вызовы 21 века», рассказывающая о возможностях применения гетероциклов в энергетике, биотехнологии, информатике, геномной медицине, нанотехнологии. Книгу можно заказать и приобрести стандартным образом, обратившись непосредственно на интернетовский сайт издательства. Цена в твердом переплете – 120, в мягком - 48 евро.

Выпуск подготовила ст. преп. Е.А. Филатова