

Кафедра в 2011 году



Несмотря на общую тревожность обстановки и затуманенность будущего российского высшего образования, да и нашего университета (прежде всего в связи с недостаточным финансированием), кафедре есть чем гордиться из сделанного в 2011 г. Опубликовано 2-е издание книги А.Ф. Pozharskii, А.Т. Soldatenkov, А.Р. Katritzky “Heterocycles in Life and Society” (J. Wiley, Chichester, England). В наиболее рейтинговом российском химическом журнале “Успехи химии” вышел обзор проф. А.В. Гулевской и А.Ф. Пожарского по химии птерицинов – важного класса природных соединений. Помимо этого опубликовано 10 исследовательских статей в таких журналах как “Journal of Organic Chemistry”, “Organic and Biomolecular Chemistry”, “Journal of Molecular Structure”, “Synthesis”, “Tetrahedron Letters”, “ARKIVOC”, “Journal of Heterocyclic Chemistry”, “Известия АН”, “ХГС”. Несколько хороших статей находятся в печати и выйдут уже в начале 2012 г. Важно отметить участие во многих публикациях студентов и аспирантов (А.С. Антонов, Л.З. Бойко, М.П. Власенко, М.А. Поваляхина, А.С. Тягливый, Х.Т.Л. Нгуен). Сотрудники кафедры участвовали в двух международных конференциях (Железноводск, Казань). Состоялась защита одной кандидатской диссертации (И.Н. Тягливая, рук. А.В. Гулевская). Кафедра пополнилась двумя новыми аспирантами, два сотрудника кафедры продолжают работать за рубежом (О.В. Рябцова и О.В. Сердюк).

Следует отметить ряд важных научных достижений в 2011 году. Так, в группе проф. А.В. Гулевской обнаружены ранее неизвестные циклизации 3-алкинил-2-хлорхиноксалинов, 2,3-диалкинилхиноксалинов и родственных пиразинов (птерицинов, 5-азахиноксалинов), протекающие под действием С-нуклеофилов и не имеющие аналогий в ряду алкинил- и *орто*-диалкиниларенов. В.А. Озерянским совместно со студенткой 4 курса П. Вахромовой синтезирована красивая протонная губка с десятичленным гетерокольцом, а совместно с аспирантом М.П. Власенко впервые синтезированы протонные губки на основе перимидиновой системы. Доцентом О.В. Дябло вместе с аспирантом Е. Шмойловой после более чем трехлетних усилий, наконец, получено первое производное хинолиновой губки. Финансовое обеспечение этих и других работ стало возможно благодаря получению кафедрой двух новых грантов РФФИ (А.В. Гулевская, А.Ф. Пожарский) и Президентского гранта для молодых ученых (О.В. Сердюк). Работы сотрудников кафедры по-прежнему хорошо цитируются. Так, за 10 месяцев этого года только статьи по химии протонных губок цитировались в мировой литературе 79 раз.

От всей души поздравляю всех сотрудников кафедры и обучающихся на ней аспирантов, магистров и студентов с наступающим 2012 годом! Желаю здоровья, счастья в личной жизни, веры в свои силы и особенно успехов в творчестве!



Зав. кафедрой органической химии, профессор А.Ф. Пожарский

Ginkgo biloba и гинкготоксин

Немецкие ученые провели исследование, в ходе которого обнаружили, что использование натуральной продукции для лечения, в состав которой входит гинкго билоба, имеет негативные последствия для здоровья.

Гинкго двулопастный (лат. *Ginkgo biloba*) — реликтовое растение, часто называемое живым ископаемым. Это единственный современный представитель класса Гинкговые (*Ginkgoopsida*). Растения класса гинкговых были широко распространены на Земле в мезозойскую эру. В Сибири юры и раннего мела гинкговые были настолько обычны, что встречаются в большинстве отложений того времени, осенью земля была покрыта сплошным ковром листьев гинкго подобно современным коврам из листьев клёнов и лип



в европейской части нашей страны. Дикая форма гинкго произрастает в двух небольших районах на востоке Китая. Оно также с давних времен известно в Японии и Корее. Дерево высотой до 40 метров и диаметром ствола до 4.5 м. Некоторые деревья достигают возраста 2500 лет. Это листопадное растение с уникальной для современных голосеменных формой листьев — веерообразной двулопастной пластинкой шириной 5—8 см, на тонком черешке длиной до 10 см. Крона вначале пирамидальная, с возрастом разрастается. Благодаря своей декоративности культивируется в большинстве ботанических садов и парков субтропической Европы и Северной Америки. Даже в таганрогском Городском саду (ЦПКиО им. М. Горького) до наших дней чудом сохранился один экземпляр дерева гинкго.

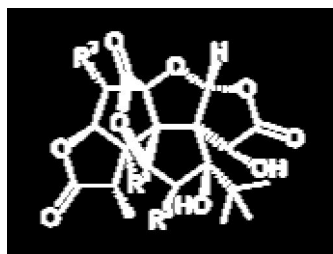
Растение двудомное. На мужских растениях в серёжковидных собраниях спорангиев (колосках) развивается пыльца. На женских растениях на длинных ножках развиваются по два семязачатка. Оба процесса впервые происходят на 25-30 году жизни дерева, только тогда появляется возможность сказать, какое оно - женское или мужское. Опыляются растения ветром поздней весной. Через несколько месяцев после этого, осенью, у опыленных семязачатков происходит оплодотворение, из них созревают желтоватые семена и опадают, зародыш в них развивается уже после опадения. Семена несколько напоминают абрикос (гинкго в переводе значит “серебряный абрикос”), однако обладают неприятным запахом прогорклого масла (его даёт масляная кислота).



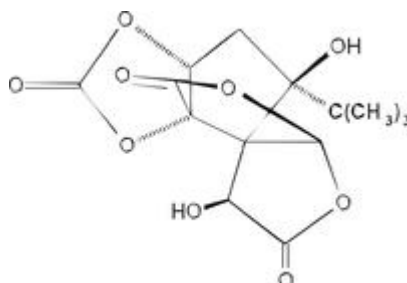
препаратом.

Экстракт из растения *Ginkgo biloba* содержит гинкголиды, билобалиды, гинкголовые кислоты, флавоноиды (преимущественно, бифлавоноиды), тритерпены, каротеноиды, полипrenoлы, *p*-гидроксibenзойную, ванилиновую, аскорбиновую, хининовую, 6-гидроксикинуровую и др. кислоты, алкилкумарины, липиды, длинноцепные углеводороды, углеводы, производные глицерола, 1-гидроксипирены, зеатин, пентадиен-1,5-дифенол, танины и т.д. Среди веществ, оказывающих благоприятное воздействие на организм человека, - гинкголиды, представляющие собой трилактоны дитерпенов, а также билобалиды – лактоны сесквитерпенов. Эксперименты на животных показали, что гинкголиды ингибируют фактор активации тромбоцитов (сильный фосфолипидный медиатор воспаления) и таким образом способны влиять на реологические свойства крови. После введения препарата у подопытных животных улучшалось мозговое кровообращение. Билобалиды ингибируют разрушение фосфолипидных мембран – процесс, происходящий при нейродегенерации.

Отваренные или жареные семена гинкго с давних времен употребляют в пищу в районах его произрастания и используются в китайской медицине. В последнее время препараты на основе соединений, выделенных из листьев гинкго, нашли довольно широкое применение в фармакотерапии некоторых сосудистых заболеваний, при атеросклерозе, рассеянном склерозе для улучшения памяти и концентрации внимания. Экстракт гинкго часто применяется при самых различных состояниях от депрессии и нарушения памяти до головной боли и головокружения. В конце XX века «Гинкго» стал модным

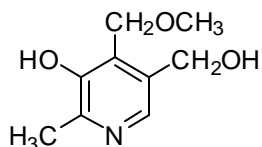


Ginkgolides

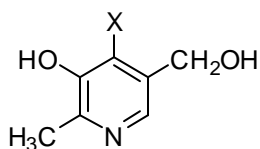


Bilobalide

Однако, в отличие от массы положительных характеристик, которые и сегодня, к сожалению, не до конца подтверждены с научной точки зрения, специалистам удалось обнаружить серьезные негативные эффекты на организм человека экстракта гинкго билоба. Известны многочисленные случаи отравления бесконтрольно применяемыми



Ginkgotoxin



Pyridoxine (X = CH₂OH)

Pyridoxal (X = CH=O)

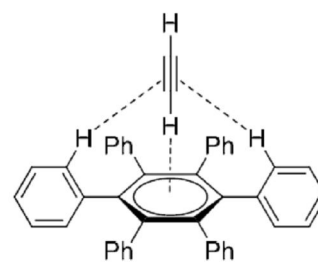
Pyridoxamine (X = CH₂NH₂)

медикаментами, пищевыми биодобавками и особенно пищей, содержащей *Ginkgo biloba*. Иногда с летальным исходом. По мнению исследователей, причиной в данном случае является специфический компонент - гинкготоксин, содержащийся в растении. Как видно, гинкготоксин близок по своей структуре к витаминам группы B₆. Благодаря этой структурной близости гинкготоксин участвует в биохимических реакциях, которые обычно выполняются с участием ферментов, содержащих витамины B₆ в качестве коэнзимов. Одним из результатов такого вмешательства является нарушение баланса между нейротрансмиттерами, что влечет за собой эпилептический припадок, конвульсии и паралич. Витамины B₆ служат противоядием гинкготоксину. Своевременно принятая доза – 2 мг на 1 кг веса пациента – ведет к выздоровлению.

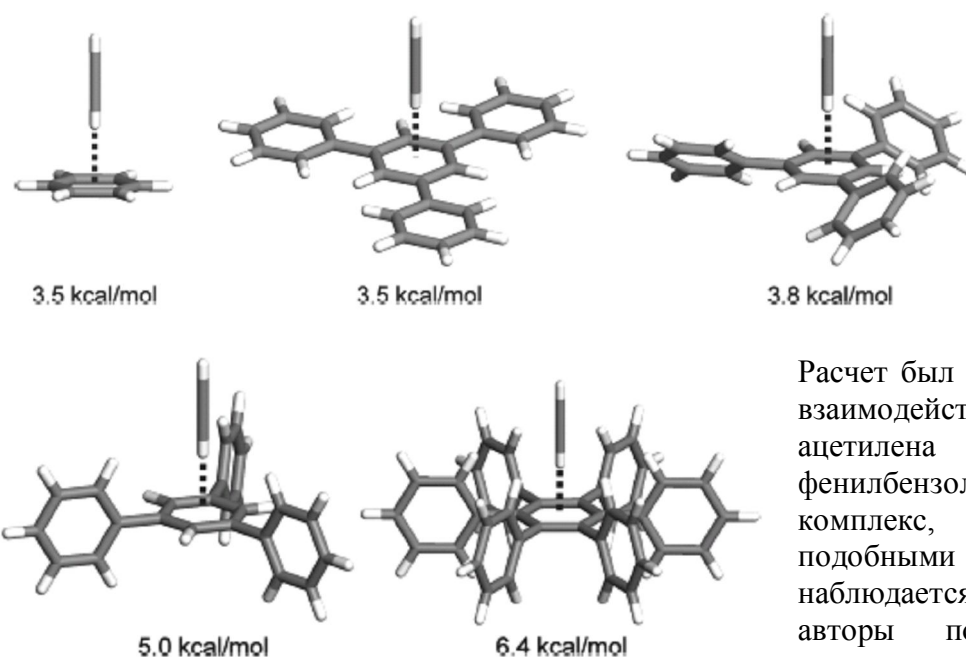
(По материалам E. Leistner, C. Drewke. *J. Nat. Prod.* **2010**, 73, 86-92)

Гексафенилбензол – “ацетиленовая губка”?

Охлаждая горячий раствор гексафенилбензола (ГФБ) в фенилацетилене (ФА), ученые из Канады получили кристаллы, относящиеся к моноклинной пространственной группе *Cc* и имеющие состав ГФБ-ФА 2:1. Полученная структура фиксировалась многочисленными C-H...π взаимодействиями, включая C(sp)-H...π связи фенилацетилена и центрального ароматического кольца гексафенилбензола, а также C(sp²)-H...π контакты *орто*-протонов периферических бензольных колец и тройной связи, схематически показанные на рисунке справа.



Связь C(sp)-H...π типа в кристалле – довольно короткая 2.73Å, что заставило исследователей предположить, что соединения подобные гексафенилбензолу способны служить “губками” ацетиленов. Они провели DFT-расчет, позволяющий оценить степень ассоциации ацетилена с бензолом, гексафенилбензолом и 1,3,5-трифенилбензолом в различных конформациях. Как видно, из схемы, изображенной ниже, добавление трех фенильных групп, если они лежат в одной плоскости с центральным кольцом, не ведет к увеличению энергии диссоциации комплекса. Однако, если периферийные бензольные кольца ортогональны центральному, то прочность комплекса заметно растет. Энергия диссоциации комплекса ацетилена с гексафенилбензолом составляет уже 6.4 ккал/моль, а длина связи C(sp)-H...π - всего 2.18 Å, т.е. близка к водородной.



Расчет был выполнен без учета взаимодействий молекул ацетилена и гексафенилбензола, составляющих комплекс, с другими подобными молекулами (что и наблюдается в кристалле). Но авторы полагают, что в растворах значение этих

факторов минимально и можно будет наблюдать селективную сорбцию ацетилена молекулами гексафенилбензола. Проблема заключается лишь в плохой растворимости гексафенилбензола в обычных органических растворителях, что затрудняет проведение необходимого теста. В настоящее время ученые работают над синтезом более растворимых производных гексафенилбензола. Возможно, в ближайшее время ряд молекулярных “губок” пополнится еще одним представителем.

(По материалам E. Gagnon, A. Rochefort, V. Metivaud, J.D. Wuest, *Org. Lett.*, **2010**, 12, 380–383)

Новости кафедры, факультета, университета

- К рейтингу факультетов и кафедр ЮФУ вскоре может добавиться рейтинг преподавателей и студентов. Нововведение встречает повсеместное неодобрение. Преподаватели опасаются, что в наших условиях из-за обилия показателей и непрозрачности подведения итогов это выльется в дополнительную потерю времени из-за составления рейтинговых отчетов. Главное же состоит в том, что это неминуемо вызовет в коллективах напряженность и ощущение несправедливости.
- С 2012 г. грядут изменения в процедуре защиты диссертаций и вообще работе ВАКа. В частности, рукописи диссертаций с помощью электронной программы будут проверяться на плагиат, а сам процесс защиты от начала до конца должен записываться на видео.
- Администрация ЮФУ обещает выделить факультету на приобретение химической посуды и мелкого оборудования 500 тыс. рублей, что в 4–5 раз ниже его реальных потребностей. Нехватка средств объясняется строительством общежитий и бассейна.
- На сайте химического факультета ЮФУ создан новый раздел «Обсуждаем насущные вопросы», в котором будут публиковаться статьи, посвященные обсуждению важных проблем жизни кафедр, факультета, университета, страны и мира. Опубликованы первые статьи – профессора А.Ф. Пожарского и доцента С.И. Левченкова.
- Недавно состоялось распределение по кафедрам студентов 3 курса. В условиях, когда их осталось всего 34 человека, а кафедр шесть, большинство кафедр осталось неуккомплектованными будущими специалистами. Первоначально на нашу кафедру записалось 7 студентов, но в конечном итоге их число почему-то уменьшилось до 5.
- В декабре 2011 г. в общежитии 5а прошел ежегодный медосмотр персонала. Он дает право получать надбавку за вредность работы. У одной из сотрудниц врач-терапевт поинтересовался, курит ли она и пьет ли. Получив отрицательный ответ, он удивился: “А как же Вы отдыхаете?”.
- Аспирант нашей кафедры А.С. Тягловый получил премию банка “Центринвест”. Вместе с ним премии на факультете удостоены еще четыре человека.

Выпуск подготовили А.В. Гулевская и А.Ф. Пожарский (декабрь 2011 г.)