

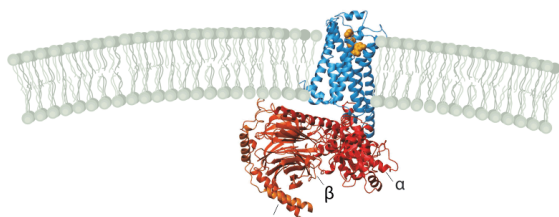
Новости химической науки

Нобелевская Премия по химии 2012 года.

Наше тело поддерживает жизнеспособность за счет взаимодействия между миллиардами образующих его клеток. Многие детали этой оркестровки остаются неясными, в частности то, как клетки могут чувствовать свое окружение. Предполагалось, что на поверхности клеток располагаются определенные мишени-рецепторы, способные реагировать с гормонами, однако природа этих рецепторов и механизм их действия оставался покрытым тайной большую половину XX века.



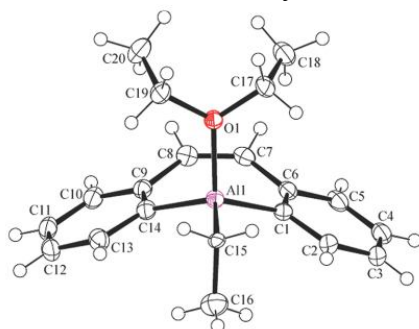
Несмотря на то, что эта проблема представляется чисто биохимической, Нобелевскую Премию по химии в этом году вручили "за исследования рецепторов, сопряженных с GTфазам". Лауреатами стали Robert Lefkowitz [на фото слева] и Brian Kobilka [справа]. Они получили рентгеноструктурное изображение рецептора в тот самый момент, когда он передает сигнал от гормона снаружи клетки G-белку внутри нее. Структура, опубликованная в журнале Nature, открыла новые подробности о рецепторах GPCR.



Например, стало понятно, как выглядит активированный рецептор, когда он открывает полость для связывания G-белка. Такая информация может пригодиться для разработки новых фармацевтических препаратов.

Алюмопин: алюминиевый аналог борепина и галепина.

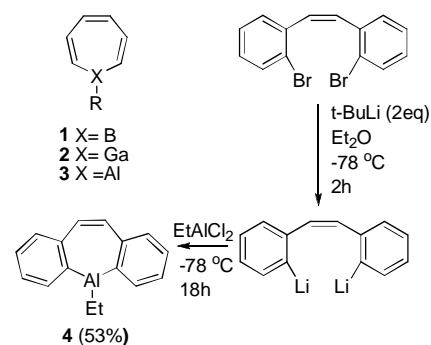
Все же насколько интересна органическая химия! Порой простые на первый взгляд вещи оказываются подлинными загадками природы. Например, борепин **1** и галепин **2** — давно полученные и вошедшие в учебники



гетероароматические соединения. В то же время, их простейший аналог — алюмопин **3** до сих пор не известен.

Недавно японским ученым удалось синтезировать первый представитель этого ряда — дибензоалюмопин **4**. Схема синтеза показана выше. Строение вещества

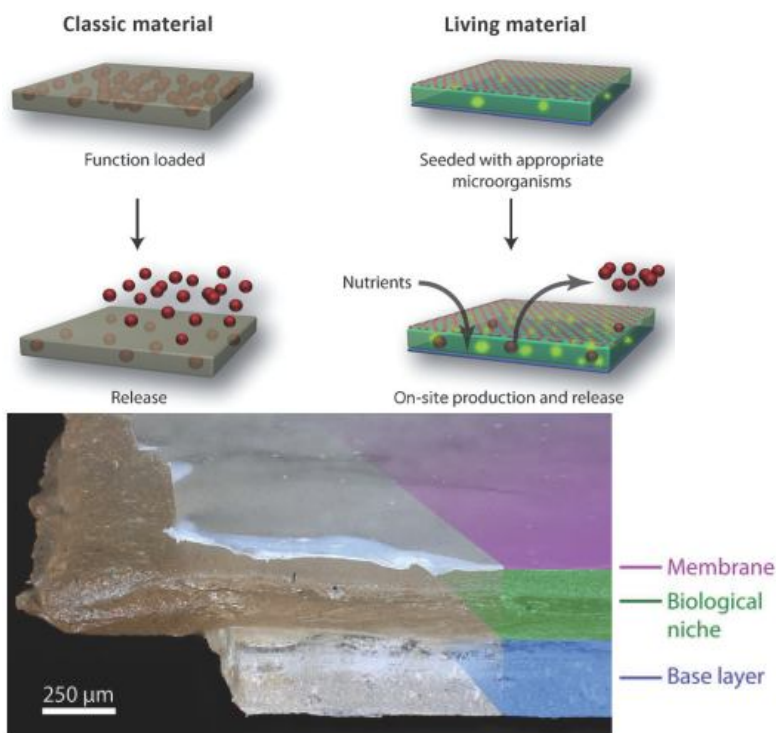
доказано РСА. Атом алюминия имеет тетраэдрическую конфигурацию и дополнительно связан с молекулой диэтилового эфира. Гетерокольцо имеет форму ванны.



J. Org. Chem. **2012**, *77*, 729–732

Живые поверхности помогут в борьбе с бактериями.

Недавно группа швейцарских ученых разработала принципиально новый подход для борьбы с бактериями, нацеленный на стерилизацию поверхностей. Классические антибактериальные покрытия, пропитанные антибиотиками, со временем теряют свою эффективность. В основе создания новой поверхности лежала идея о покрытии, способном постоянно выделять антибиотик. На той поверхности, где микробам есть, чем поживиться, выращивается грибок, постоянно продуцирующий антибиотик.



антибиотики, препятствуя размножению бактерий. Более того, грибы в ходе эволюции теоретически смогут приспособиться к уничтожению резистентных бактерий.

Angew. Chem. Int. Ed. **2012**, *51*, 11293–11296

Новые методы синтеза ароматических нитрилов.

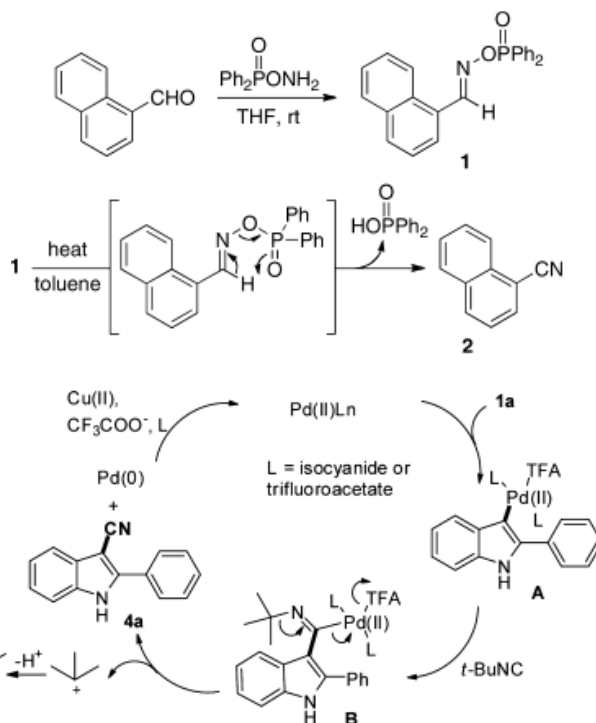
Нитрилы — важный класс веществ, с помощью которых удается совершить переход к множеству органических соединений. Так, традиционным методом синтеза арилнитрилов является реакция Розенмунда – фон Брауна – взаимодействие арилгалогенидов и CuCN . В качестве альтернативы разработаны реакции цианирования арилборных кислот такими реагентами, как TsCN , $\text{Zn}(\text{CN})_2$ и Me_3SiCN . Однако, несмотря на эффективность и дешевизну реагентов, методы цианирования небезопасны. Неудивительно, что до сих пор ученые ищут более безопасные методы синтеза нитрилов. В этом году появилось три таких метода.

1) Установлено, что альдегиды легко превращаются в нитрилы при нагревании с *O*-(дифенилфосфинил)гидроксиламином в толуоле. Реакция толерантна к присутствию в субстрате спиртовых, карбонильных или аминных групп. Метод пригоден для синтеза алифатических, ароматических и гетероароматических нитрилов, а также динитрилов.

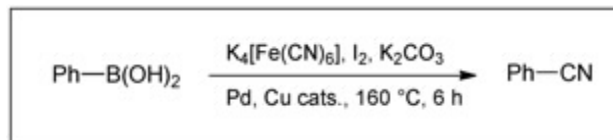
J. Org. Chem. **2012**, *77*, 9334–9337

2) Группа китайских ученых описывает беспрецедентный и не имеющий аналогов протокол катализируемого палладием цианирования ароматических связей C–H, в котором в качестве источника цианогруппы служит изоцианид. В качестве окислителя, используемого в стехиометрических количествах для разработанной системы, применялся $\text{Cu}(\text{TFA})_2$. *Org. Lett.*, **2012**, *14*, 4966–4969

3) X. Tian с соавторами продемонстрировал, что арилборные кислоты могут быть конвертированы в нитрилы с помощью дешевого реагента цианирования – $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В модельной реакции конверсия $\text{PhB}(\text{OH})_2$ в PhCN с выходом 78% происходила в системе $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, I_2 , K_2CO_3 в присутствии каталитической системы $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Реакция может протекать при наличии в пара- и мета-положении фенилборных кислот как



электроноакцепторных, так и электроно-донорных заместителей, протокол можно использовать для субстратов с 1-нафтильными, 4-пиридинными, 2-фурильными и 2-тиенильными группами.



Chemistry Letters, 2012, 41, 7, 719

Британия 2012: Storytelling

В прошлом выпуске «Органикума» мы опубликовали одну из новелл доцента кафедры химии природных соединений Клецкого М.Е., посвященных Великобритании. В этом выпуске мы представляем вниманию читателя его же материал несколько другого рода.

СТЕРЕОХИМИЯ

Эквивалент слова «стереохимия» – химия в пространстве. Стало быть, речь в этой особой науке о химических конструкциях, которые образуют фундамент научного мировоззрения и давно вдохновляют любителей Art&Science. Одномерная химия – Лайнландия, двумерная – Флатландия и т.д. Примеров хоть отбавляй: линейный ацетилен из Лайнландии, плоский бензол из Флатландии, а трехмерный фуллерен, конечно, из Сферландии.

И о Лайн..., и о Флат... давно уже высказались. Понятно кто – британцы. «Флатландия» Эббота – настольная книга в любом университете на Западе, а вот в России ее знают немногие. Флатландию часто цитируют в научных сообщениях, и даже в нобелевских докладах, как это сделал недавно британский физик Новоселов.

Классические поэмы Элиота «Мистер Апполинакс» и «Нэнси» математичны.

Известно, что «Кетерберийские рассказы» Джеффри Чосера оставались с XIV века незавершенными. Британцы придумали их продолжение, – но не в виде псевдотекста, а в виде головоломок! И сделал это Генри Дьюдени, которым зачитывался «продвинутый» советский народ. И замечательными головоломками Мартина Гарднера тоже, помните?

В этой стране живут два физика-гения – Стивен Хокинг и Роджер Пенроуз. Первый – крупнейший специалист по черным дырам, много лет полностью обездвижен редчайшей болезнью и являет собой героическую иллюстрацию к «голове профессора Доуэля». Несколько лет назад Хокинг замечательно рассказал детям о черных дырах в книге-игре «Джордж и тайны Вселенной».

Второй – удивительный фантазер, много лет тому назад придумавший – просто как игру ума – замощение никогда не повторяющимся узором, состоящим из двух ромбов. И этот паркет удалось «сделать руками», и даже получить в 2011 г. Нобелевскую премию!

Род занятий многих британских ученых парадоксален. Ну, посудите сами, – в какой еще стране такие замечательные священники? Эббот служил в лондонском приходе. Это раз. Майкл Фарадей читал проповеди в общине сандаманианцев, и, между прочим, был гений. Это два. Чарльз Коулсон, классик квантовой механики, был глубоко верующим человеком. Это три. Диакон Льюис Кэрролл был и писателем, и математиком. Это четыре.

И т.д., и т.д., и т.д.

Вернемся, однако, к стереохимии. Похоже, что появившееся в славные викторианские времена такое важное понятие, как **хиральность**, тоже было введено лордом Кельвином как отклик на книги Кэрролла и Лира. Ибо хиральность (однокоренное с хирургией и хиромантией) – свойство несовместимости объекта и его изображения в идеальном плоском зеркале – некое научное продолжение фантазий о «здесь» и «там (в Зазеркалье)». А еще через полвека история об Алисе продолжилась английским физиком Дираком, обосновавшим Антимир.

Британия дала науке замечательное непередаваемое слово **серендипити**, заимствовав его из приключений Синдбада. Его впервые употребил изобретатель готического романа Хорас Уолпол: непредсказуемое, удивительное, парадоксальное наблюдение, открытие или изобретение, – вполне по-британски. Это слово стало особенно популярным примерно с середины прошлого века, когда резко возросли изобретательская активность и методология изобретательской деятельности (ТРИЗ и т.д.).

Серендипити в естественных науках полным-полно: открытие фуллерена и ферроцена (обе молекулы причислены к лику великих), рентгеновского излучения и ЛСД и т.д.

И важнейший термин в стереохимии – **конформация** – также пришел из английской литературы. Вообще-то конформация – это взаимное расположение частей молекулы

относительно друг друга. Раньше считали, что это слово придумал Эдгар По в мистическом рассказе про Беренику и ее зубы, конформацию которых рассматривал герой. А потом выяснили, что первым был Бен Джонсон, еще в XVII веке, – драматург, учившийся в школе при церкви Св. Мартина-в-полях, на Трафальгарской площади. Тот Джонсон, что был похоронен в Вестминстере стоя (!).

Итак, в Британии литература математична, а наука высоко гуманистична. Что же нужно для такого положения дел? А всего ничего – игра, устойчивая традиция парадокса, увлечение головоломками, удовольствие от разрешения всяких загадок. Вехи в развитии этой культуры – народные сказки, storytelling, Эдвард Лир с его лимериками, Кэрролл с Алисой, и так далее.

Выразительный пример британского парадокса: на одной из первых конференций по стереохимии был опубликован доселе невиданный и не очень пристойный лимерик: “A stereochemist of Tyrol remarked, as he slid down a spiral, “This game is damnation to my conformation, my arse will in future be chiral””.

Без перевода.

* * *

Главное ощущение от отложенной на десятилетия, с детства, поездки в Британию – уверенность в том, что жизнь прекрасна. Потому, что вокруг много творчества, выдумки, полноты жизни и любви к ближнему своему.

Над дверьми лондонских театров сделана надпись: «The World’s greatest artistes have passed and will pass through these doors» - «Величайшие в мире артисты прошли и пройдут через эти двери».

Да будет так всегда.

М.Е. Клецкий

Новости университета, факультета, кафедры

- В этом году РФФИ организовал конкурс для молодых ученых под девизом «Мой первый грант». Он рассчитан на два года: по 350 тыс. рублей ежегодно. Шесть молодых ученых нашего факультета выиграли такие гранты: Татаров А.В. и Швец А.А. (кафедра ХПС), Антонов А.С. (кафедра органической химии), Туполова Ю.П. и Маевский О.В. (кафедра физической и коллоидной химии), Евстигнеева М.А. (кафедра неорганической химии).
- С октября по распоряжению ректора упразднен институт заместителей проректоров. К сожалению, негативные последствия этого не замедлили сказаться: объем работы проректоров резко возрос, а оборот документов значительно замедлился.
- В сентябре химический факультет получил судебное предписание к закрытию на месяц по причине нарушения норм пожаробезопасности. На данный момент решение суда еще не приведено в исполнение, однако, на факультете развернуты работы по устранению нарушений: сняты старые подвесные потолки на первом этаже и линолеум на кафедре химии природных и высокомолекулярных соединений. Сотрудники факультета надеются, что проводимые меры завершатся ремонтом.
- 21 октября на факультете прошел день открытых дверей. Пришло 45 школьников из Ростова, Батайска, Азова, Таганрога. Перед ними выступили декан профессор В.Е. Гутерман и зав. кафедрой неорганической химии профессор Т.Г. Лупейко. После этого заведующая музеем А.А. Бикяшева показала детям ряд великолепных опытов из области неорганической химии. В завершении гости посетили кафедры аналитической, неорганической, физической и коллоидной химии. Следующий день открытых дверей состоится весной, хозяевами на этот раз будут кафедры органической химии, электрохимии и химии природных соединений.
- На кафедру прибыл долгожданный муфельный шкаф для выжигания остатков органических соединений из использованных хроматографических сорбентов с целью вторичного использования последних. После продолжительного «кризиса» сотрудники кафедры, наконец-то, смогут регенерировать накопившиеся сорбенты и внести вклад в экономию средств.
- Светлана Качалкина, защитившая дипломный проект на кафедре органической химии, под руководством проф. Пожарского А.Ф. и асс. Антонова А.С., успешно поступила в очную аспирантуру. Желаем ей плодотворной научной деятельности!