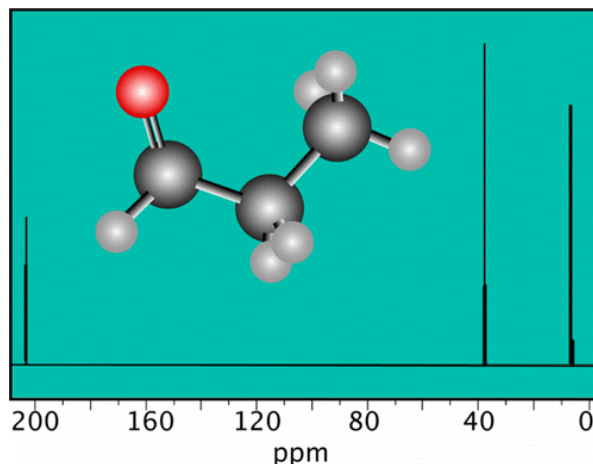
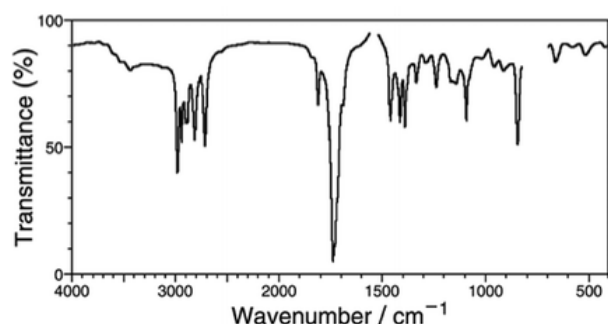


Из опыта преподавания ФМИ в американских университетах

Во многих зарубежных университетах самостоятельное овладение основами физических методов в практикуме по органической химии считается неотъемлемой частью успешного обучения. Студенты-органики сами, общаясь лишь в пределах группы, пытаются понять и открыть для себя несложные закономерности, лежащие в основе ИК и ЯМР-спектроскопии. Для этого они выискивают общие тенденции в спектрах и используют наводящие вопросы, после чего предлагают свои собственные объяснения происхождению и значению спектральных сигналов. Как только приходит понимание зависимости между положением и видом сигнала и структурой вещества, обучающиеся расширяют свои знания, получая у преподавателя для расшифровки (или записывая самостоятельно!) спектры неизвестных соединений. Такой вид обучения называется *discovery-based learning*.



Традиционно студенты-органики (в том числе в России) сначала знакомятся с инфракрасной спектроскопией, и лишь затем с основами метода ЯМР. На химическом факультете Гринвильского колледжа (Иллинойс, США) преподаватели ФМИ начинают обучение студентов с метода ЯМР ^{13}C , затем ЯМР ^1H и далее ИК. В этом есть своя логика! Новичку, делающему первые шаги в спектроскопии, углеродные ЯМР-спектры понять и расшифровать легче, чем, например, более отпугивающие и сложные ИК-спектры (сравни рисунки спектров пропаналя: сверху – ЯМР ^{13}C , слева – ИК).



Разумеется, освоению спектральных методов предшествует теоретическая подготовка по физике и математике (ядерный спин, резонанс, напряженность магнитного поля, экранирование), а также общей и органической химии (электроотрицательность, химическая связь, функциональные группы, ароматичность). Так, при изучении углеродной спектроскопии студенты узнают, что число сигналов в спектре ЯМР ^{13}C равно числу различных типов атомов углерода в исходной молекуле, а расположение сигналов диктуется гибридизацией и электроотрицательностью заместителей (вводится понятие химического сдвига). Одновременно студенты связывают понятия *экранирование* и *химический сдвиг* с ранее полученными знаниями.

В спектроскопии ЯМР ^1H , уже имея опыт интерпретации углеродных спектров, обучающиеся быстро понимают связь между расположением протонов в молекуле и числом и расположением сигналов в спектре, легко приобретают новые знания об интегральной интенсивности сигналов (площади пиков) и *мультиплетности*. Наиболее "продвинутое" студенты обнаруживают связь между порядком мультиплета и числом соседних атомов водорода, а также пытаются объяснить механизм возникновения мультиплетов. На данном этапе полезно совместное использование методов ЯМР ^{13}C и ^1H . С привлечением справочных таблиц для идентификации органических функциональных групп и молекулярных фрагментов многие студенты способны определить структуру неизвестного вещества.

В спектроскопии ЯМР ^1H , уже имея опыт интерпретации углеродных спектров, обучающиеся быстро понимают связь между расположением протонов в молекуле и числом и расположением сигналов в спектре, легко приобретают новые знания об интегральной интенсивности сигналов (площади пиков) и *мультиплетности*. Наиболее "продвинутое" студенты обнаруживают связь между порядком мультиплета и числом соседних атомов водорода, а также пытаются объяснить механизм возникновения мультиплетов. На данном этапе полезно совместное использование методов ЯМР ^{13}C и ^1H . С привлечением справочных таблиц для идентификации органических функциональных групп и молекулярных фрагментов многие студенты способны определить структуру неизвестного вещества.

Далее, в процессе ознакомления с ИК-спектроскопией студенты замечают, что разные соединения с одноподобными функциональными группами дают сходные спектральные фрагменты. Обучающиеся вполне корректно связывают расположение пиков, их форму и интенсивность со строением функциональной группы и полученными ранее теоретическими знаниями (молекулярные колебания, уравнение частоты колебаний, волновое число, групповая частота, область "отпечатков пальцев"). Изучая ИК-спектры типичных представителей различных классов органических веществ, довольно легко построить собственную корреляционную ИК-таблицу для использования её на завершающем этапе обучения. В чём он заключается?

В конце семестра студенты-органики делают ещё одно открытие: методы ЯМР ^{13}C , ЯМР ^1H и ИК дополняют друг друга! Именно их совместное использование позволяет наиболее эффективно и надёжно определить химическую структуру. Полученные навыки закрепляются комплексной интерпретацией (с помощью справочных и построенных самостоятельно корреляционных таблиц) углеродных, протонных и колебательных спектров неизвестного вещества (или даже нескольких веществ). После этого можно более уверенно приступить к реальной научной работе!

по материалам *J. Chem. Educ.*, **2012**, 89, 1178–1182.

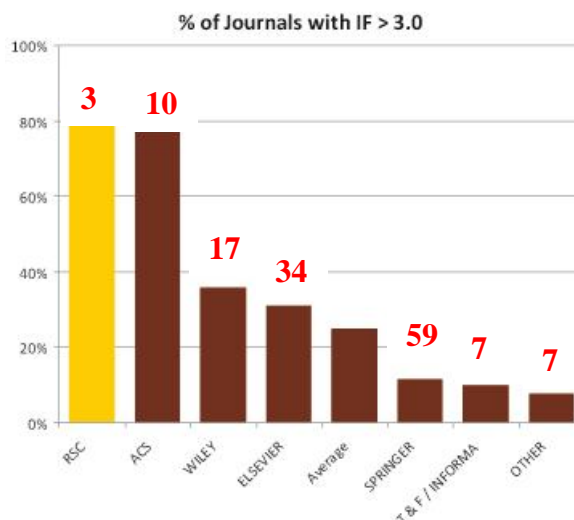
Новости науки

Перетягиваем одеяло на себя. В условиях жёсткой борьбы за качественные публикации научные журналы используют всё новые средства. Сотрудники издательства Royal Society of Chemistry (RSC), которому принадлежат такие известные журналы как *Chemical Communications*, *Organic & Biomolecular Chemistry*, весьма наглядно демонстрируют, где именно нужно публиковать результаты научных исследований →

Лаконична и подпись к этой диаграмме:

"For guaranteed impact, choose RSC Publishing!"

Правда, здесь ничего не говорится о "ёмкости" и наполненности редакторского портфеля. В RSC он составляет лишь 1/10 от того количества информации, которое умудряется опубликовать за тот же период (также весьма быстро и качественно!) ближайший сосед по диаграмме и по настоящему вселенский труженик ACS (American Chemical Society). На страницах этого издательства на равных правах публикуются учёные со всего мира, а не только привилегированные европейцы. Для интереса над соответствующими столбиками диаграммы приведено число публикаций сотрудников кафедры, начиная с 2000 г.



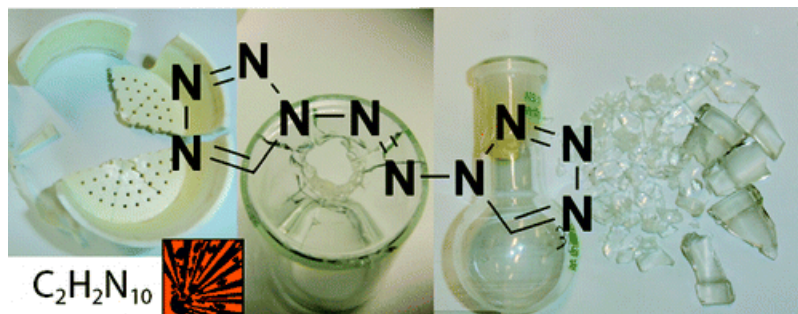
Для интереса над соответствующими столбиками диаграммы приведено число публикаций сотрудников кафедры, начиная с 2000 г.

Наиболее популярные темы научных исследований. Не так давно ещё одно солидное европейское издательство Wiley-VCH, анализируя поступающие для публикации оригинальные научные работы и степень их цитирования, пришло к выводу, что самыми востребованными в мире научными направлениями в химии за последние 2 года остаются: графен, ДНК-нанотехнологии, N-гетероциклические карбены, реакции кросс-сочетания с активацией связей C–H, утилизация CO₂, функциональные красители (особенно для солнечных элементов) (по материалам годового отчета *The Secrets behind Chemistry*'2012).

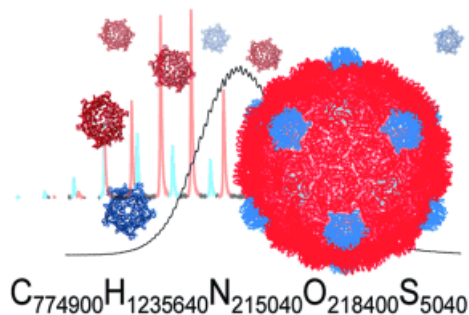
Многогранный азот. (*Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 2732–2734; *Nature Chemistry*, **2013**, 5, 79)

Большинство синтезируемых на нашей кафедре органических соединений содержит азот. Этот биогенный элемент придает веществам полярность, яркую окраску, создает основные, а иногда и хиральные центры, обуславливая высокую биологическую активность. Если азота много – вещество становится нестабильным и даже взрывоопасным. Вспомните полинитросоединения и азотистые гетероциклы вроде тетразолов. Именно

последние вдохновили учёных из отдела энергетических материалов (Мюнхен, Германия) на синтез 1,1'-азобис(тетразола) с редким расположением элементов: эта молекула содержит 10 атомов азота подряд! Будучи извлечённым из растворителя вещество обладает весьма грозным характером. Его действие на лабораторную посуду показано на предупреждающей фотографии. Тем не менее, химикам удалось записать все основные спектры 1,1'-азобис(тетразола) и даже провести рентгеноструктурное исследование его кристаллов, выращенных из ацетонитрила. По сравнению с углеродом, методов образования связей N–N не так много, но именно эти методы оказались необходимы в ходе окислительной димеризации 1-аминотетразола. Подробности см. в оригинальной публикации.



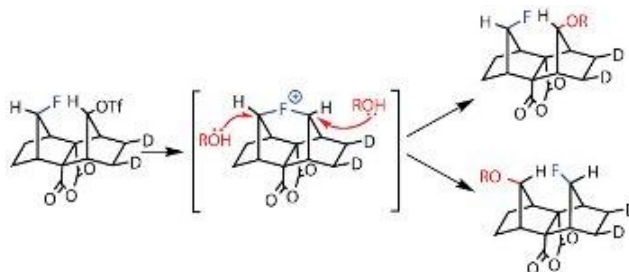
Рекорд для масс-спектрометрии. (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 4020–4023) Исследователи из Нидерландов и США использовали масс-спектрометрию [quadrupole time-of-flight (QToF MS)] для изучения неповрежденной капсиды бактериофага – вируса, который инфицирует бактерии. Новую работу вполне можно считать рекордом в плане размеров и массы частицы, которая была изучена (хотя, теоретически, метод QToF MS может применяться для изучения частиц сколь угодно большой массы). Тем не менее, вирусная оболочка массой 18 мегадальтон по праву может считаться самой большой системой, для которой с помощью масс-спектрометрии удалось зарегистрировать молекулярный ион.



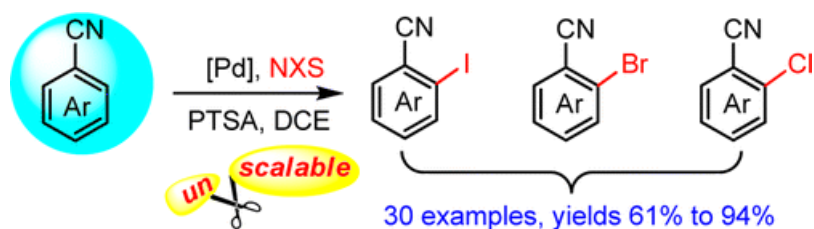
$C_{774900}H_{1235640}N_{215040}O_{218400}S_{5040}$

В 2002 году Джон Фенн (John Fenn) разделил Нобелевскую премию по химии за разработку метода ионизации методом электрораспыления; этот метод открыл новые возможности для масс-спектрометрии и позволил использовать её для изучения всё больших и больших по размеру молекул. В последнее десятилетие появились разновидности масс-спектрометрии, позволяющие переносить в газовую фазу и анализировать нефрагментированные комплексы белков и даже вирусы. Такие методы уже применялись для изучения неповреждённых вирусов или вирусных оболочек. Результаты исследований важны как для изучения особенностей механизма инфицирования клеток вирусами, так и для изучения наноструктур биологического происхождения, которые могут использоваться для направленной доставки лекарственных препаратов, а также в других областях.

Ион фторония в растворе. (*Science*, **2013**, 340, 57–60) Химики из США получили первое свидетельство в пользу существования ионов фторония (гипervalентных катионов фтора, в которых атом фтора образует две связи и обладает формально положительным электрическим зарядом). Для этого был проведён дизайн и синтез специального молекулярного каркаса с двумя атомами дейтерия, на периферии которого смоделировали реакцию нуклеофильного замещения (сольволиз в спирте). Возможность спектрального наблюдения ионов фторония позволяет по-новому взглянуть на участие фтора в органических реакциях. Один из авторов работы, Thomas Lectka, начал охоту на ионы фторония ещё с аспирантуры – он хотел дополнить ряд ионов хлорония, бромония и йодония, известный каждому специалисту в области органической химии.



Цианогруппа – орто-ориентант. (*J. Org. Chem.*, **2013**, 78, 2786–2791) Арилгалогениды являются ценными предшественниками сложных структур, выступая в качестве исходных веществ в различных реакциях кросс-сочетания. Электроноакцепторная цианогруппа, являясь заместителем второго рода, дезактивирует ароматическую систему в реакциях электрофильного замещения, ориентируя вхождение заместителя в *meta*-положение.

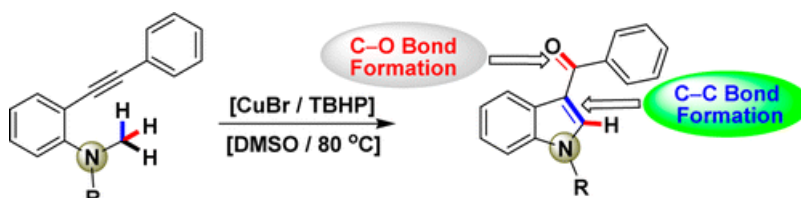


Электронноакцепторная цианогруппа, являясь заместителем второго рода, дезактивирует ароматическую систему в реакциях электрофильного замещения, ориентируя вхождение заместителя в *meta*-положение.

Китайские исследователи использовали основанную на *ortho*-металлировании систему активации *ortho*-связей С–Н бензольного кольца, разработав эффективный и масштабируемый метод катализируемого палладием *ortho*-галогенирования арилнитрилов *N*-галогенсукцинимидами (PTSA \equiv *p*-toluenesulfonic acid).

Аролиндолы из алкиниланилинов. (*Org. Lett.*, **2013**, 15, 1802–1805) Методам активации связей С–Н в органических веществах уделяется самое пристальное внимание (см. выше), особенно если успешная стратегия приводит к молекулярным фрагментам, важным с точки зрения биологии и медицины.

Подход, предложенный индийскими учёными, основан на расщеплении С–Н связи в метиламиногруппе, рядом с которой находится тройная связь алкинильного заместителя. Под действием медного катализатора и окислителя активация завершается замыканием пиррольного кольца и образованием карбонильной группы. Если исходным веществом был алкиниланилин, получится замещённый индол – очень распространённая биомолекула. Следует отметить, что находка индийских исследователей тесно перекликается с работами сотрудников нашей кафедры в ряду *ortho*-алкинилпроизводных нафтиламинов.



Новости кафедры и факультета

- ✚ Для попадания в число 10 лучших университетов страны и получения специального финансирования руководство ЮФУ поставило перед сотрудниками задачу опубликовать в 2013 г. не менее 400 (желательно 500) статей. Для стимулирования учёных выделены внутренние гранты, а недавно подведены итоги конкурса. В частности, химический факультет получит в текущем году 5 млн. рублей. Интересно, что к концу апреля сотрудниками нашей кафедры уже опубликовано или послано в печать 8 статей.
- ✚ Доцент О.В. Сердюк, находящаяся с июня 2011 г. в Институте Органической химии университета им. Фридриха Александра (г. Эрланген-Нюрнберг, Германия), перезаключила контракт и продолжит научную стажировку до 30 сентября 2013 г. Тема ее работы связана с энантиоселективным синтезом и органокатализом.
- ✚ В рамках студенческой конференции "Неделя науки–2013" 18 и 23 апреля на секции органической химии выступали с докладами специализирующиеся на кафедре студенты и магистранты. За интересную работу и содержательное выступление отмечены студенты 4 курса Микшиев В.Ю. (рук. асс. Антонов А.С.), Черникова О.Е. (рук. доц. Дябло О.В.), студентка 5 курса Вахромова П.А. (рук. проф. Озерянский В.А.) и магистрант 2 года обучения Лазаревич Р.Ю. (рук. проф. Гулевская А.В.). На заключительном заседании конференции 26 апреля 2013 г. по специальности "Химия" Лазаревич Р.Ю. занял первое место, а Вахромова П.А. – третье, с чем мы их и поздравляем!

Выпуск подготовил проф. В.А. Озерянский
(30 апреля 2013 г.)