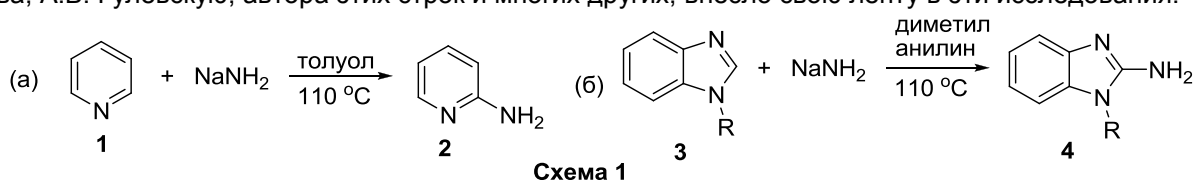
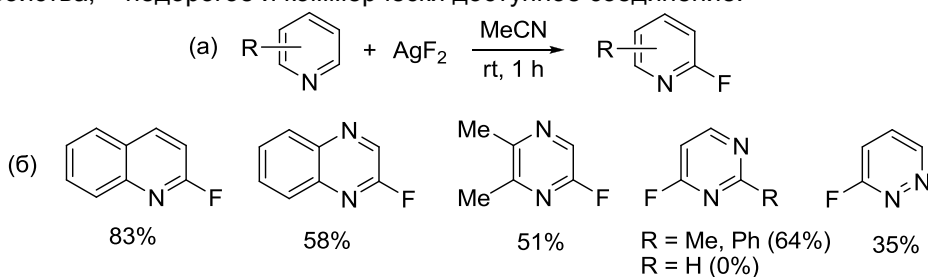


## Новости науки

**CН-фторирование пиридина и диазинов** (*Science*, 2013, 342, 956–960). Многообразие органических соединений в решающей степени зависит от прочности C–C и C–H связей (80 и 100 ккал/моль, соответственно). Это во многом предопределяет направление молекулярной эволюции во Вселенной вплоть до возникновения сложных молекул, на базе которых может развиваться жизнь. Неудивительно, что центральное место в работе химиков-органиков также занимает конструирование сложных углеродных каркасов и манипуляции с C–H связями, в особенности замещение атома водорода на сотни других функциональных групп. Последнее нетрудно сделать в тех реакциях, где водород замещается в виде устойчивого протона, и на его место приходит положительно заряженная частица-электрофил, такая, например, как нитрогруппа. Однако многие группы ввести в молекулу напрямую не так просто. Это, например, касается аминогрупп, фтора, гидросила и др. Здесь проблема в том, что водород должен уйти в виде очень неустойчивого гидрид-иона, а это энергетически невыгодно. Первым, кто пробил брешь в этой области, стал великий русский ученый, академик А.Е. Чичибабин. В 1914 г. он открыл реакцию прямого аминирования пиридина **1** и его шестичленных аналогов (хинолина, изохинолина) амидом натрия. Это позволило получить очень ценный и труднодоступный 2-аминопиридин **2** (схема 1а) и многие другие амины азинового ряда. Большой вклад в эту область был сделан на нашей кафедре в 1950–1960 гг., где под руководством профессора А.М. Симонова было проведено CН-аминирование пятичленных гетероциклов, например, бензимидазолов **3**→**4** (схема 1б). Не одно поколение химиков кафедры, включая А.Д. Гарновского, В.В. Кузьменко, И.С. Кашпарова, А.В. Гулевскую, автора этих строк и многих других, внесло свою лепту в эти исследования.



С течением времени важность этой области все больше увеличивалась, и постепенно она выделилась в самостоятельный раздел органической химии – нуклеофильное замещение атома водорода (коротко – S<sub>N</sub>H-реакции). Возникли крупные коллективы, возглавляемые, в частности, профессорами Х. Ван-дер-Пласом (Голландия), М. Макошей (Польша), О.Н. Чупахиним и В.Н. Чарушиным (Екатеринбург). Не будет преувеличением сказать, что в наши дни это направление вышло на передний край науки в контексте одного из главных трендов органического синтеза – разработке эффективных методов CН-активации. Между прочим, этим летом в Германии выходит специальная монография, посвященная S<sub>N</sub>H-замещению. В ней одна из больших глав написана профессором А.В. Гулевской. Последним крупным достижением в этой области стало сообщение американских ученых Хартвига и Файера в журнале *Science* о разработке прямого CН-фторирования пиридинов и других азинов. В качестве фторирующего агента они использовали дифторид серебра, который при комнатной температуре в ацетонитриле с высокой селективностью фторирует пиридины (схема 2а) и другие азины (схема 2б). В реакцию можно вводить соединения с очень сложными и лабильными группами, что имеет особое значение для получения лекарств, среди которых, как известно, немало фторорганических соединений, прежде всего гетероциклического ряда. Помимо этого, атомы фтора, связанные с ароматическим ядром, легче других галогенов подвергаются нуклеофильному замещению, что дополнительно расширяет значимость открытия в плане широкой дериватизации соединений. Работа поражает обилием синтезированных веществ и широтой исследования. В частности, изучив все возможные механизмы процесса, авторы пришли к выводу, что он аналогичен реакции Чичибабина (схема 3). На первой стадии молекула азина за счет координации атома азота с молекулой AgF<sub>2</sub> активируется, что облегчает присоединение фторид-аниона к C<sub>α</sub>-атому. Вслед за этим происходит ароматизация σ-комплекса с участием второй молекулы AgF<sub>2</sub>. Для этого в реакцию вводится 2–3 эквивалента AgF<sub>2</sub>. Поскольку серебро нам известно как одновалентный металл, понимание структуры AgF<sub>2</sub> и механизма его действия требует определенных усилий, совершить которые мы предлагаем читателю. Кстати, AgF<sub>2</sub>, несмотря на парамагнетизм и сильные окислительные свойства, – недорогое и коммерчески доступное соединение.



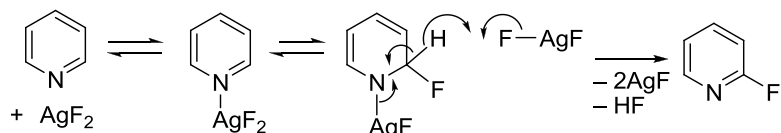


Схема 3

Прямое доказательство образования биядерного медного интермедиата в Cu(I)-катализируемых реакциях азид-алкинового циклоприсоединения (*Science*, 2013, 340, 457–460). По ряду причин (развитие металлокомплексного катализа, био- и атом-экономных технологий и особенно так называемой клик-химии) в 2000-е годы резко возрос интерес к реакциям 1,3-диполярного циклоприсоединения, в частности, к Cu(I)-катализируемой реакции азидов и терминальных ацетиленов (сокращенно CuAAC), ведущей к 1,2,3-триазолам (схема 1).

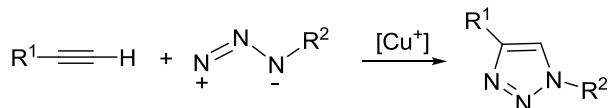


Схема 1

Этот интерес затронул и механизм медного катализа. Его изучение весьма непросто из-за низкого восстановительного потенциала ионов  $\text{Cu}^+$  (+0.520 В) и  $\text{Cu}^{2+}$  (+0.159 В), склонности иона  $\text{Cu}^+$  диспропорционировать на  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Cu}^0$ , легкости агрегирования медных комплексов и пониженной способности меди связывать лиганды. Существовавший до недавнего времени механизм CuAAC реакции (схема 2) предполагал образование на первой стадии ацетиленида меди **1**, что должно облегчать последующее присоединение азид за счет координирующего эффекта в интермедиатах **2** и **3**. Сужение цикла на заключительной стадии с образованием медьорганического производного **4** и его последующее протонирование дает конечный триазол и приводит к регенерированию однозарядной меди.

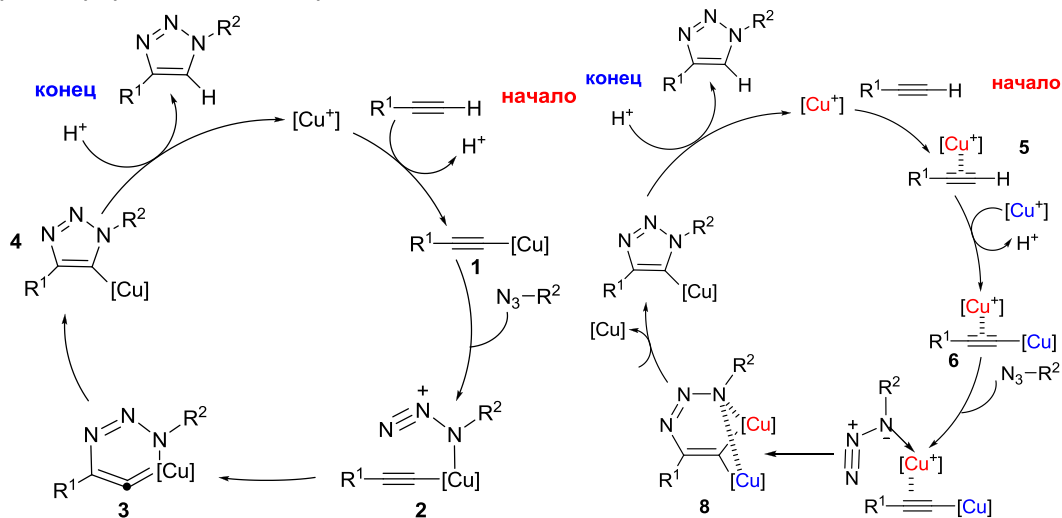


Схема 2

Схема 3

Недавно группа американского профессора В. Фокина (выпускник МГУ, которого многие из нас встречали и слушали на конференциях) переисследовала указанный механизм и внесла в него существенное изменение. Они установили, что в катализе участвуют не один, а два атома меди (схема 3). На первой стадии ацетилен образует с ионом  $\text{Cu}^+$   $\pi$ -комплекс **5**, который и превращается в  $\pi$ -связанный ацетиленид **6** (поскольку  $\pi$ -связывание обратимо, возможна и перестановка этих стадий, т.е. вначале образование ацетиленида **1**, а затем его комплексация в **6**). Хотя авторы использовали много методов, главным стал изотопный анализ. Обычная медь состоит из двух устойчивых изотопов  $^{63}\text{Cu}$  и  $^{65}\text{Cu}$  в соотношении 69:31. Вначале на основе соли меди с указанным содержанием изотопов был получен ацетиленид **1**. На него действовали смесью азидов и координационного комплекса меди(I) состава  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ , который содержал только изотоп  $^{63}\text{Cu}$ . В отличие от лабильных промежуточных комплексов, образовавшийся триазолид меди **4** достаточно устойчив: его можно выделить и подвергнуть специальному спектральному анализу (direct-injection time-of-flight mass spectrometry, TOF-MS). Содержание изотопов  $^{63}\text{Cu}$  и  $^{65}\text{Cu}$  в **4** оказалось равным 85:15. Оно однозначно свидетельствовало о том, что в каком-то интермедиате присутствуют два равноценных атома меди, которые с равной вероятностью элиминируют, тем самым, обогащая триазолид **4** изотопом  $^{63}\text{Cu}$  именно в соотношении 85:15. В специальных опытах было установлено, что никакого обогащения **4** не происходит при смешении  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$  с **1** или **4**. Эти и многие другие эксперименты позволили предположить, что ключевым интермедиатом на пути к триазолиду **4** является комплекс **8** с двумя одинаковыми атомами меди, а его предшественником комплекс **7**. Авторы полагают, что проведенное исследование важно не только для самой CuAAC реакции, но и как новый подход к исследованию сложных механизмов реакций, катализируемых переходными металлами.

## Две лучшие по цитируемости статьи сотрудников факультета (база Scopus, июнь–2014)

В последнее время у нас ломается много копий относительно лучшего способа оценки творческих достижений ученых. Крен все еще делается в сторону общего числа опубликованных статей без учета их цитируемости и особенно качества журнала (его импакт-фактора). В то же время, в мире спор этот давно решен в пользу уровня журнала и цитируемости. Так или иначе, полезно и интересно смотреть на все эти показатели под разными углами зрения. Например, какой из журналов, где опубликовались наши сотрудники, самый «крутой», каков суммарный импакт-фактор, скажем, самых лучших 10 статей за определенное количество лет или за последний год и т.п. Ниже мы приводим суммарный индекс цитирования двух лучших работ, выбранных из базы данных Scopus. В список попали лишь сотрудники факультета (без учета НИИФОХ) и только те из них, у которых указанный показатель равен или больше 40. Как видно, с большим отрывом лидирует Владимир Исаакович Минкин. Можно было бы сказать, что цитируются его обзорные работы, а не исследовательские, которые и должны отражать истинные достижения. Однако, и по исследовательским работам В.И. Минкин остается лидером, хотя и не с таким отрывом. Так, работа с его участием [Photochromism of spirooxazines in homogeneous solution and phospholipid liposomes, Khairutdinov R.F., Giertz K., Hurst J.K., Voloshina E.N., Voloshin N.A., Minkin V.I., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120* (49), 12707–12713] была процитирована 64 раза. Обращает на себя внимание, что все попавшие в список работы опубликованы в лучших международных журналах. Это обстоятельство весьма красноречиво и оно не требует комментариев.

| Ф.И.О.<br>(сумма цит.)         | Выходные данные работы ( <b>красным</b> обозначено число цитирований)  | Тип статьи |
|--------------------------------|--|------------|
| Минкин В.И.<br><b>(860)</b>    | <b>Ligand environment and the structure of Schiff base adducts and tetra-coordinated metal-chelates</b> <i>Coordination Chemistry Reviews</i> <b>(519)</b> Gar-novskii A.D., Nivorozhkin A.L., Minkin V.I. 126 (1–2) <b>1993</b> , 1–69.   | обзорная   |
|                                | <b>Photo-, thermo-, solvato-, and electrochromic spiroheterocyclic compounds</b> <i>Chemical Reviews</i> <b>(341)</b> Minkin V.I. 104 (5) <b>2004</b> , 2751–2776.   | обзорная   |
| Пожарский А.Ф.<br><b>(117)</b> | <b>Naphthalene 'proton sponges'</b> <i>Успехи химии</i> <b>(66)</b> Pozharskii A.F. 67 (1) <b>1998</b> , 1–24.   | обзорная   |
|                                | <b>Organometallic Synthesis, Molecular Structure, and Coloration of 2,7-Disubstituted 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalenes. How Significant Is the Influence of "Buttressing Effect" on Their Basicity?</b> <i>Journal of Organic Chemistry</i> <b>(51)</b> Pozharskii A.F., Ryabtsova O.V., Ozeryanskii V.A., Degt-yarev A.V., Kazheva O.N., Alexandrov G.G., Dyachenko O.A. 68 (26) <b>2003</b> , 10109–10122.               | исследов.  |
| Налбандян В.Б.<br><b>(93)</b>  | <b>Crystal structure, phase relations and electrochemical properties of monoclinic Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub></b> <i>Journal of Solid State Chemistry</i> <b>(64)</b> Politaev V.V., Petrenko A.A., Nalbandyan V.B., Medvedev B.S., Shvetsova E.S. <b>2007</b> , 180 (3), 1045–1050.  | исследов.  |
|                                | <b>Subsolidus phase relations in Na<sub>2</sub>O-CuO-Sb<sub>2</sub>O<sub>n</sub> system and crystal structure of new sodium copper antimonate Na<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>SbO<sub>6</sub></b> <i>Journal of Solid State Chemistry</i> <b>(29)</b> Smirnova O.A., Nalbandyan V.B., Petrenko A.A., Av-deev M. <b>2005</b> , 178 (4), 1165–1170.  | исследов.  |
| Озерянский В.А.<br><b>(81)</b> | <b>Organometallic Synthesis, Molecular Structure, and Coloration of 2,7-Disubstituted 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalenes. How Significant Is the Influence of "Buttressing Effect" on Their Basicity?</b> <i>Journal of Organic Chemistry</i> <b>(51)</b> Pozharskii A.F., Ryabtsova O.V., Ozeryanskii V.A., Degt-yarev A.V., Kazheva O.N., Alexandrov G.G., Dyachenko O.A. 68 (26) <b>2003</b> , 10109–10122.               | исследов.  |
|                                | <b>[NHN]<sup>+</sup> hydrogen bonding in protonated 1,8-bis(dimethylamino)-2, 7-dimethoxynaphthalene. X-ray diffraction, infrared, and theoretical ab initio and DFT studies</b> <i>Journal of Physical Chemistry A</i> <b>(30)</b> Ozeryanskii V.A., Pozharskii A.F., Bienko A.J., Sawka-Dobrowolska W., Sobczyk L. 109 (8) <b>2005</b> , 1637–1642.  | исследов.  |
| Медведев Б.С.<br><b>(79)</b>   | <b>Crystal structure, phase relations and electrochemical properties of monoclinic Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub></b> <i>Journal of Solid State Chemistry</i> <b>(64)</b> Politaev V.V., Petrenko A.A., Nalbandyan V.B., Medvedev B.S., Shvetsova E.S. 180 (3) <b>2007</b> , 1045–1050.   | исследов.  |
|                                | <b>Crystal structure, conductivity and reversible water uptake of new layered potassium antimonates K<sub>x</sub>L<sub>(1+x)/3</sub>Sb<sub>(2-x)/3</sub>O<sub>2</sub> (L = Ni<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>)</b> <i>Journal of Solid State Chemistry</i> <b>(15)</b> Smirnova O.A., Nalbandyan V.B., Avdeev M., Medvedeva L.I., Medvedev B.S., Kharton V.V., Marques F.M.B. 178 (1), <b>2005</b> , 172–179. | исследов.  |
| Клецкий М.Е.<br><b>(78)</b>    | <b>Role of structural flexibility in the fluorescence and photochromism of salicylideneaniline: The general scheme of the phototransformations</b> <i>Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry</i> <b>(47)</b> Kletskii M.E., Millov A.A., Metelitsa A.V., Knyazhansky M.I. <b>1997</b> , 110 (3), 267–270.   | исследов.  |
|                                | <b>The structural transformations and photo-induced processes in salicyli-</b>   | исследов.  |

|                     |   |                            |
|---------------------|---|----------------------------|
|                     | <b>dene alkylimines</b> <i>Journal of Molecular Structure</i> (31) Knyazhansky M.I., Metelitsa A.V., Kletsii M.E., Millov A.A., Besugliy S.O. 2000, 526 (1–3), 65–79.   |                            |
| Гулевская А.В. (60) | <b>Synthesis of 7H-indolo[2,3-c]quinolines: study of the Pd-catalyzed intramolecular arylation of 3-(2-bromophenylamino)quinolines under microwave irradiation</b> <i>Tetrahedron</i> (43) Hostyn S., Maes B.U.W., Van Baelen G., Gulevskaya A., Meyers C., Smits K. 62 (19) 2006, 4676–4684.<br><b>6,8-Dimethylpyrimido[4,5-c]pyridazine-5,7(6H,8H)-dione: A novel method of pyrrole-ring annulation to an azine nucleus based on a tandem SNH-SNH process</b> <i>Tetrahedron Letters</i> (17) Gulevskaya A.V., Besedin D.V., Pozharskii A.F., Starikova, Z.A. 42 (34) 2001, 5981–5983.  | исследов.<br><br>исследов. |
| Луков В.В. (43)     | <b>Studies of the binding modes of carboxylate donors with manganese(III) complexes containing tetradentate Schiff base ligands. Crystal structures of the complexes [Mn(3-CH<sub>3</sub>Osalpn)(HO<sub>2</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>n</sub> and [(Mn(5-NO<sub>2</sub>salpn)(OH)(H<sub>2</sub>O))<sub>2</sub>(Mn(5-NO<sub>2</sub>salpn)(HO<sub>2</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O))]·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</b> <i>Inorganica Chimica Acta</i> (27) Bermejo M.R., Fondo M., Garcia-Deibe A., Gonzalez A.M., Sousa A., Sanmartin J., McAuliffe C.A., (...), Lukov V. 293 (2) 1999, 210–217.<br><b>Binuclear copper(II) and oxovanadium(IV) complexes with 2,6-diformyl-4-tert-butylphenol-bis-(1'-phthalazinylylhydrazone). Synthesis, properties and quantum chemical study</b> <i>Journal of Coordination Chemistry</i> (16) Popov L.D., Shcherbakov I.N., Levchenkov S.I., Tupolova Y.P., Kogan V.A., Lukov V.V. 61 (3) 2008, 392–409. | исследов.<br><br>исследов. |

### *Итоги летней сессии и дипломных защит*

В эту сессию экзамен по органической химии (2 часть) сдавал всего 31 студент. Результаты в целом порадовали: процент «отличников» – более 1/3! Всего 4 студента не сдали экзамен с первой попытки, но все они получили положительные оценки на 1-ой пересдаче. Сравнение результатов экзаменов с прошлым 2012–2013 уч. годом показано в таблице:

| Сессия                  | Оценки (% от общего числа оценок) |           |           |           |
|-------------------------|-----------------------------------|-----------|-----------|-----------|
|                         | «5»                               | «4»       | «3»       | «2»       |
| <b>Зимняя 2013-2014</b> | 9 (27 %)                          | 9 (27 %)  | 8 (24 %)  | 7 (21 %)  |
| <b>Зимняя 2012-2013</b> | 6 (11 %)                          | 21 (38 %) | 18 (33 %) | 13 (24 %) |
| <b>Летняя 2013-2014</b> | 11 (35 %)                         | 9 (29 %)  | 7 (23 %)  | 4 (13 %)  |
| <b>Летняя 2012-2014</b> | 7 (12 %)                          | 18 (32 %) | 18 (32 %) | 14 (25 %) |

Лучшие результаты показала одна из подгрупп I группы, с которой занимался А.С. Антонов. Справедливости ради, надо сказать, что эту группу делили на подгруппы по уровню подготовки по органической химии, которую определяли по результатам семинарских занятий на 2-ом курсе. Напротив, II группа «делилась» самостоятельно и все аутсайдеры оказались в основном у проф. В.А. Озерянского. Таким образом, ответ на вопрос «Как лучше разделять студентов на подгруппы – по уровню знаний или по желанию?» пока остается открытым. Результаты распределения оценок по подгруппам:

| Преподаватель в практикуме | Оценки в летнюю сессию (% от общего числа оценок) |          |          |          |
|----------------------------|---|----------|----------|----------|
|                            | «5»   | «4»      | «3»      | «2»      |
| <b>А.В. Гулевская</b>      | 2 (6 %)   | 4 (13 %) | 3 (10 %) | -        |
| <b>В.А. Озерянский</b>     | 1 (3 %)   | 1 (3 %)  | -        | 4 (13 %) |
| <b>О.В. Дябло</b>          | 3 (10 %)  | 1 (3 %)  | 3 (10 %) | -        |
| <b>А.С. Антонов</b>        | 5 (16 %)  | 3 (10 %) | 1 (3 %)  | -        |

С 17 по 21 июня прошли защиты выпускных работ. Нашу кафедру представляли 7 специалистов д/о и 3 магистранта. Государственная Аттестационная Комиссия поставила им две оценки «4» и восемь «5». Была отмечена за большой объем материала дипломная работа О.Е. Черниковой (рук. доц. О.В. Дябло) и магистерская диссертация Ю.И. Нелиной-Немцевой (рук. проф. А.В. Гулевская) – за фундаментальную направленность, объем и прекрасную защиту.

### *Новости факультета*

- ✚ Администрация ЮФУ приняла решение расформировать пединститут. Его сотрудники и студенты перебазированы в другие места. В частности, к нам на факультет переходит кафедра химии (6 преподавателей) и около 100 человек студентов.
- ✚ До сих пор впервые за много лет не выплачена надбавка сотрудникам факультета за работу во вредных условиях.
- ✚ Впервые с середины 1990-х годов работу ГАКа в этом году возглавлял новый председатель – проф. Нина Владимировна Смирнова из Новочеркасского политехнического института.

*Выпуск подготовили профессора А.Ф.Пожарский и В.А. Озерянский (2 июня 2014 г.)*