



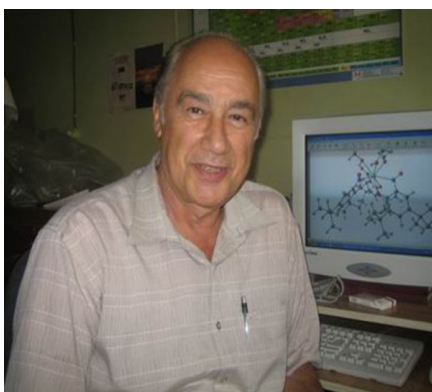
## *Кафедра в 2014 году*

Уходящий год был непростым для нашей страны из-за событий на Украине и надвигающихся экономических трудностей. Впрочем, мы этого почти не почувствовали, если не считать настойчивых разговоров о грядущих сокращениях преподавателей и бюджетного финансирования. Имея три весьма скромных гранта РФФИ, мы закупили не так мало реактивов и мелкого оборудования, чтобы обеспечить научную работу на кафедре и даже поддержать практикумы. За 2014 год опубликовано 12 статей, почти все – в зарубежных журналах и монографиях. Несколько статей принято к печати или находится на рассмотрении. Третий год подряд одна из наших работ вышла в журнале «Organic Letters», импакт-фактор которого выше 6. Работы сотрудников кафедры по-прежнему хорошо цитируются в мире. В 2014 году аспирантами кафедры защищено три кандидатских диссертации и все уложились в срок. Это А.С. Тягливый и представительница Вьетнама Нгуен Хонг (науч. рук. – проф. А.В. Гулевская) и ассистент кафедры А.С. Антонов (рук. – проф. А.Ф. Пожарский). Три новых аспиранта (В. Микшиев, Ю. Нелина-Немцева и О. Погосова)полнили наш коллектив. К сожалению, минувший год не принес особенно ярких научных достижений. Из интересных я бы выделил осуществленный доц. Е.А. Филатовой первый синтез тройной протонной губки, в которой три нафталиновых фрагмента связаны двумя ацетиленовыми мостиками. В 2014 г. мы участвовали лишь в одной научной конференции (А.С. Антонов, г. Санкт-Петербург). Второй год подряд кафедра не издает новых методических указаний. Это можно оправдать большими затратами времени и усилиями на переход учебного процесса на балльно-рейтинговую систему. Большую работу в этом направлении проводят проф. А.В. Гулевская и доц. О.В. Дябло. Как видно, уходящий год был неоднозначным. В канун наступающего 2014 года по традиции поздравляю всех сотрудников и аспирантов кафедры, а также специализирующихся на ней студентов с Новым годом! Желаю счастья в личной жизни, творческих успехов и оптимизма!

*Зав. кафедрой орг. химии, профессор*

*А.Ф.Пожарский*

## ***Памяти профессора В.А. Когана***



21 Октября 2014 г. в возрасте 78 лет скоропостижно скончался профессор Виктор Александрович Коган. Он был одним из самых ярких представителей студенчества 1950-х годов. Учился на нашем факультете с 1954 по 1959 год, специализуясь на кафедре физической химии. В 1964 г. защитил кандидатскую диссертацию на тему "Физико-химические свойства и строение оснований Шиффа и их комплексов с металлами", а в 1975 году докторскую "Координационная химия азометинов и их аналогов".

С 1983 по 2014 год Виктор Александрович бесценно возглавлял кафедру физической и коллоидной химии, продолжая укреплять и развивать уже на новом уровне научную школу по координационной химии, которая была заложена в 1960-е годы его знаменитым учителем профессором О.А. Осиповым. Сам Виктор Александрович выпустил более 40 кандидатов наук, три его ученика стали докторами химических наук. Закономерно, что Виктор Александрович входил в число самых авторитетных российских ученых в этой важной области химии. Он тесно сотрудничал с профессорами В.И. Минкиным и А.Д. Гарновским. Вместе с ними стал лауреатом Государственной премии СССР (1989 г.), лауреатом премии им.

Л.А.Чугаева Президиума Российской АН (2003 г.). В 1998 г. удостоен почетного звания «Заслуженный деятель науки РФ». В начале 2014 г. он перешел на должность ведущего научного сотрудника ЮФУ, оставив кафедру своему ученику Игорю Николаевичу Щербакову.

Виктор Александрович запомнится не только как крупный ученый, но и как страстный, харизматичный человек, всегда активно защищавший интересы своего коллектива. Память о нем, безусловно, сохранится в сердцах учеников, коллег и всех знавших его сотрудников нашего университета.



## Новости науки

🚩 **Нуклеофильное замещение с сохранением конфигурации.** Одна из ключевых доктрин органической химии гласит: реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода могут протекать по двум принципиально разным механизмам –  $S_N2$  и  $S_N1$ . В первом случае нуклеофил подходит с тыла к уходящей группе (на схеме 1 это анион  $Cl^-$ ) и образование новой связи и разрыв старой протекают синхронно через переходное состояние **2**. В ходе реакции происходит инверсия связей у реакционного центра и, если он был хиральным, то наблюдается обращение стереохимической конфигурации, скажем с R на S. При  $S_N1$  механизме процесс идет в две стадии. Сначала в результате гетеролиза связи C–Cl образуется плоский карбокатион **4**, который атакуется нуклеофилом равновероятно с левой и правой стороны. Понятно, что если субстрат **1** был хиральным, то при таком развитии событий в идеале должна получиться смесь равных количеств двух стереоизомеров **3a** и **3b**, т.е. происходит рацемизация.

Схема 1

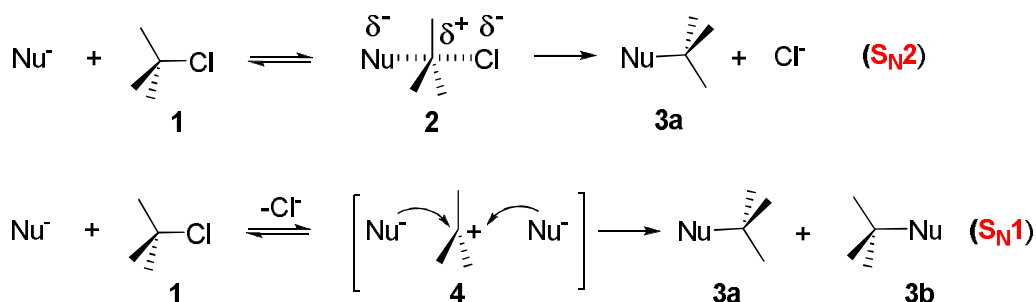
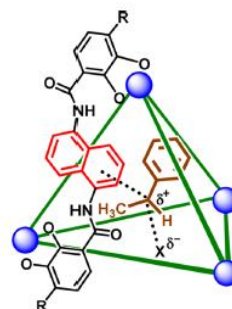
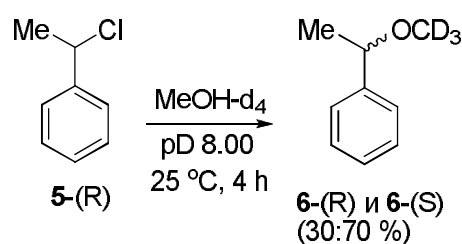


Схема 2



Синим обозначены атомы Ga, показан только один из 6 органических лигандов

На практике довольно часто реализуются в разной пропорции оба механизма, и стереохимический результат реакции получается смешанным с преобладанием  $S_N2$  или  $S_N1$ . Это зависит от строения субстрата, уходящей группы, растворителя, катализаторов и ряда других факторов. Впрочем, есть и немало хрестоматийных реакций  $S_N2$  и  $S_N1$  замещения. Так, метилгалогениды всегда реагируют по  $S_N2$ , а метоксиметил или тритилгалогениды по  $S_N1$  механизму. Пограничным является случай бензильных субстратов. Они предпочитают реагировать по двухстадийному механизму  $S_N1$ , поскольку бензильный карбокатион стабилизирован резонансом и его образование выгодно. В то же время реакции сольволиза бензильных субстратов (напр., гидролиз или алкоголиз под действием воды или метанола в нейтральной или слабощелочной среде) преимущественно идут по механизму  $S_N2$ . Так, метанолиз (R)-

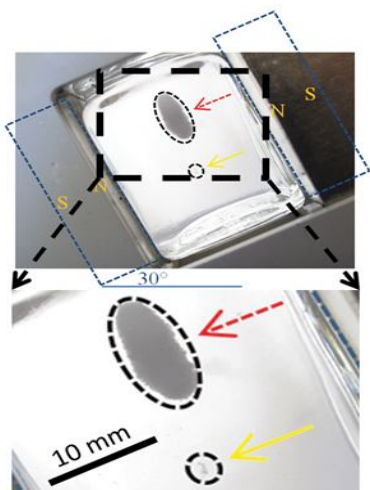
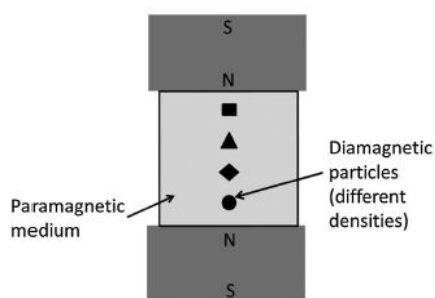
$\alpha$ -фенэтилхлорида [5-(R)] дейтерометанолом приводит к образованию 6-(R) и 6-(S) метоксипроизводных в соотношении 30:70.

Недавно американские ученые сообщили, что им удалось с помощью супрамолекулярного катализатора провести эту реакцию таким образом, что процесс замещения протекал преимущественно с сохранением стереохимической конфигурации. В качестве катализатора они использовали комплекс  $K_2Ga_4L_6$ . Главную роль в нем играют четыре атома галлия, образующие тетраэдр, вдоль ребер которого располагаются шесть лигандов на основе дибензоилпроизводных 1,5-диаминонафталина (структура 7). Крепление лигандов обеспечивается наличием в каждой бензоильной группе *орто*-дифенолятной (пирокатехиновой) группы, дающей комплекс с атомом Ga. Предполагается, что реакция, показанная на схеме 2, протекает внутри полости тетраэдра, куда инкапсулируется субстрат 5-(R). По мере ионной диссоциации связи C–Cl, возникающий на реакционном центре положительный заряд, вступает во взаимодействие с  $\pi$ -системой остатка 1,5-диаминонафталина, что блокирует тыльную сторону для подхода нуклеофила. В результате более выгодной становится его атака с той стороны, где находилась уходящая группа. Сохранение конфигурации достигает 93%.

*J. Am. Chem. Soc.* 2014, DOI: 10.1021/ja508799p

### 🔗 **Магнитная левитация для разделения органических соединений.**

подавляющее большинство органических соединений диамагнитны и «выталкиваются» из приложенного магнитного поля.



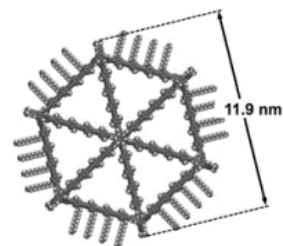
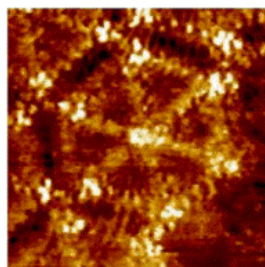
Поскольку разные кристаллы имеют разную плотность, то и левитировать в магнитном поле они будут на разной высоте в результате баланса магнитных и гравитационных сил. Этот принцип американские исследователи положили в основу разделения кристаллов ибупрофена (главного компонента многих обезболивающих препаратов) – они смогли разделить эквимолярную смесь *S*- и *RS*-ибупрофена до энантиомерной чистоты 99.2% в слое 0.55 М раствора  $MnCl_2$ , для чего потребовалось провести 4 сессии разделения. Нужные фракции отбирали пипеткой прямо из жидкой среды. Несмотря на то, что это довольно простой, быстрый и дешевый метод разделения, он имеет ряд ограничений: необходимо, чтобы энантиомерно чистые кристаллы и кристаллы рацемата обладали различной плотностью и не слипались друг с другом. Методика уже может применяться в предварительных исследованиях в лаборатории, а вот до стадии производства лекарственных препаратов еще далеко.

*S*-Ибупрофен (красная стрелка) и *RS*-ибупрофен (желтая стрелка)

*Chem. Commun.*, 2014, DOI: 10.1039/c4cc02604g

🔗 **Ученые вновь изобрели колесо, на этот раз молекулярное.** Немецкими химиками синтезирована новая молекула, в состав которой входит 1878 атомов углерода. В этой молекуле спицы расходятся в радиальных направлениях от центральной «втулки» подобно тому, как расположены спицы в велосипедном колесе. Молекулярная втулка представляет собой гексафенилбензольный фрагмент. К каждому из шести фенильных колец присоединяется стрелообразный молекулярный элемент. В качестве материала и для спиц, и для обода используются линейные олигомеры, содержащие *n*-фениленовый и бутадиеновый фрагменты. Суммарный выход, с которым получено молекулярное колесо, в работе не приводится, тем не

менее, стадии получения промежуточных веществ протекают с хорошими или отличными выходами. Вещество было изучено с помощью масс-спектрометрии, окончательно его строение и форма были установлены с помощью сканирующей туннельной микроскопии.



Интересно, что диаметр колеса около 12 нм, что превышает размеры известного всем фуллерена  $C_{60}$ , а "шипы" из додецильных групп обеспечивают растворимость этой гигантской молекулы в органических растворителях. Высокая общая стоимость синтеза углеводорода  $C_{1878}H_{2682}$  практически не оставляет шансов для его практического применения. Однако эта система может оказаться очень удачной моделью для изучения светособирающих молекулярных электронных устройств.

*J. Am. Chem. Soc. 2014, DOI: 10.1021/ja5096705*



## Новости кафедры, факультета, университета

- ✚ До апреля 2015 г. в университете приостановлен конкурсный отбор преподавателей на должности. Планируется перевести весь ППС на эффективные контракты, в которых будут конкретизированы обязанности каждого преподавателя. Срок таких контрактов – до трех лет.
- ✚ В ноябре впервые на факультете прошли выборы на должности научных сотрудников. Выбирали сотрудников кафедр (электрохимии и физической и коллоидной химии), получивших внутренние гранты ЮФУ.
- ✚ Вышел приказ ректора о том, что численность групп специализации студентов старших курсов должна быть не менее 25 человек. С будущего учебного года деканат будет формировать объединенную группу студентов на 2–3 кафедры. Сейчас ведется работа по реорганизации спецкурсов, читаемых на кафедрах.
- ✚ 11 ноября 2014 г. проректором М.В. Сероштан подписан приказ о премировании преподавателей и научных сотрудников университета, набравших более 45 баллов в рейтинге 2013 года (в прошлом году премии выплачивались всем, набравшим более 15 баллов). На весь ЮФУ таких сотрудников набралось 376, но только 12 из них – представители нашего факультета:

1) <b>Пожарский А.Ф.</b> 150.0	5) <b>Озерянский В.А.</b> 81.2	9) <b>Гулевская А.В.</b> 76.7
2) Щербаков И.Н. 125.25	6) Черновьянц М.С. 79.38	10) Коган В.А. 69.2
3) Левченко С.И. 118.55	7) Нестеров А.А. 78.25	11) Налбандян В.Б. 65.65
4) Попов Л.Д. 118.5	8) Гутерман В.Е. 77.7	12) Лупейко Т.Г. 45.75

В НИИФОХ более 45 баллов набрали 18 сотрудников:

1) Бурлов А.С. 103.85	7) Чернышев А.В. 73.6	13) Тупаева И.О. 56.5
2) Сушкова С.Н. 102.675	8) Старикова А.А. 73.0	14) Кошкин Ю.В. 48.8
3) Метелица А.В. 94.8	9) Лукьянов Б.С. 70.5	15) Лукьянова М.Б. 48.75
4) Толпыгин И.Е. 81.8	10) Филонова О.В. 65.425	16) Грибанова Т.Н. 48.3
5) Стариков А.Г. 78.35	11) Брень В.А. 60.2	17) Морковник А.С. 46.25
6) Лекарь А.В. 77.0	12) Анисимова В.А. 59.945	18) Борисенко Н.И. 46.1



*За холодным стеклом  
Зябко ёжится ели...  
Мир пронизан теплом –  
Это мы охладели!*

*Так давайте ж, вдохнем  
И, мечтая о чуде,  
В мир подышим теплом!  
С Новым годом вас, люди!*