

ОргХим-2016

- Александр Федорович, скажите, пожалуйста, несколько общих слов о конференции ОргХим-2016.

Прежде всего, в этой конференции участвовали 6 человек с нашей кафедры. Помимо меня, А.В. Гулевская, Е.А. Филатова, А.С. Антонов, Ю.И. Нелина-Немцева и В.Ю. Микшиев. Конференция проходила в известном курортном местечке Репино, расположенном на северном берегу Финского залива в 48 км от С.-Петербурга. Конференция проводилась уже в 3-ий раз и рассматривалась организаторами как кластер, охватывающий широкий круг тем в области органического синтеза, металлоорганических и координационных соединений, физической органической химии. На конференцию съехалось более 500 человек, которых смогла принять разветвленная инфраструктура этого курортного городка.



- Где Вас разместили?

Участники конференции в зависимости от своих средств и положения жили в пансионатах. Например, мы с АВГ разместились на последнем, 12-м этаже пансионата «Балтиец», откуда открывался великолепный вид на весь Финский залив и замечательные парки Репино.



Кстати, до 1940 года Репино принадлежал Финляндии и назывался Куоккала. Это название мы знаем по воспоминаниям К. Чуковского, у которого там была дача. Но еще более знаменитой Куоккала была из-за его другого жильца – знаменитого И.Е. Репина. Его дача под названием «Пенаты» (от греческого «родной дом») с прилегающим парком – ныне музей, который мы посетили в первый же день.

- Что можно сказать о самой конференции?

На ней состоялись пленарные и секционные устные доклады и, кроме того, была стендовая сессия. Большинство наших докладов прошло на секции, посвященной химии гетероциклов. Лишь А.С. Антонов и Ю. Нелина-Немцева выступили соответственно на металлоорганической и молодежной секциях. На пленарной секции выступали в основном члены АН. Нельзя сказать, что все их доклады были удачными, но около 10 докладов были по настоящему интересными, а порой красивыми: В.П. Ананникова и С.Г. Злобина (ИОХ РАН), И.Л. Федюшкина (Н.-Новгород), В.А. Островского (СПбГТИ). Особенно хотел бы отметить доклад П.А. Стороженко (Москва), посвященный чисто прикладной проблеме – синтезу высокотемпературной нанокерамики на основе карбида кремния SiC_n для создания ракетных сопел. Производство этого материала достигает уже многих сотен тонн, и он реально используется на практике. Лично мне также очень понравился доклад молодого ученого из С.-П. университета В.А. Рассадина. Он был посвящен красивым реакциям алкил- и арилацетиленов с цианоамидами в присутствии катализаторов на основе золота. В разговорах выяснилось, что этот молодой человек успел поработать в первоклассных немецких и французских университетах.

- А что можно сказать о наших докладах?

Мне понравились все наши доклады. Они были хороши и по форме, и по содержанию.

- Были ли на конференции другие ростовчане?

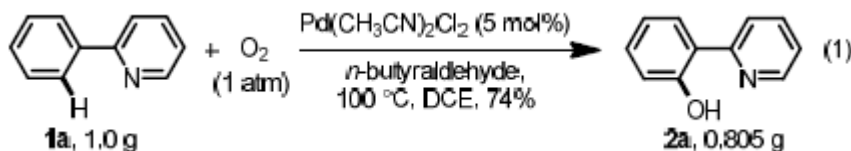
Мы заметили лишь одного представителя НИИФОХ – А.А.Старикову.



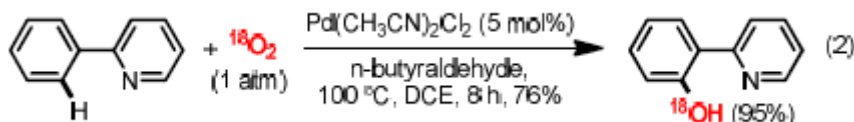
Новости науки

Автоокисление альдегидов в сочетании с палладиевым катализом.

Как показали индийские химики, подобная кооперация может служить неплохим методом функционализации неактивированных С–Н связей. Ученым удалось разработать универсальный способ прямого С–Н гидроксирования 2-арилпиридинов в присутствии Pd(II)-катализатора и 5 эквивалентов масляного альдегида как активатора и переносчика молекулярного кислорода, взятого при атмосферном давлении (установка для синтеза просто снабжена воздушным шариком, наполненным кислородом подобно тому, как мы используем газообразный аргон на нашей кафедре). Как видно из уравнения (1), выход фенола **2a** через 8 ч кипячения 2-фенилпиридина **1a** в дихлорметане превышает 70%. Атом азота пиридинового кольца здесь играет роль направляющей группы.

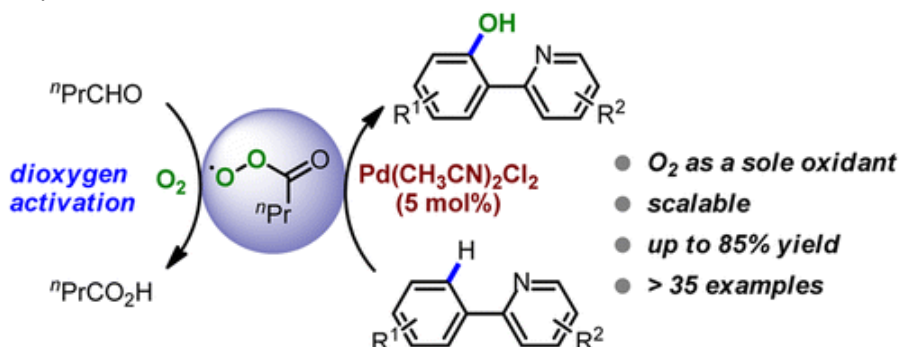


Такие популярные окислители как оксон ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), *m*-хлорпероксибензойная кислота и H_2O_2 оказались неактивными в данной реакции. Более того, эксперименты с мечеными атомами кислорода ^{18}O показали, что атом О гидроксильной группы происходит именно из молекулярного кислорода, уравнение (2).



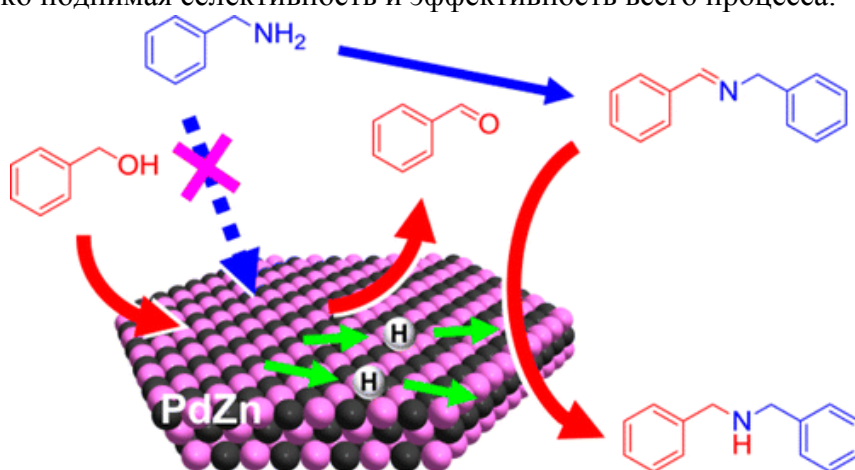
В целом, новая реакция включает в качестве активного интермедиата ацильный пероксо-радикал (он показан ниже в центре упрощенной схемы каталитического цикла) и

применима к субстратам с широким набором функциональных групп (R^1 и R^2 на той же схеме): сложноэфирные и нитрильные группировки, алкилы и галогены, нитро- и алкоксигруппы.



Использование молекулярного O_2 является дополнительным преимуществом всего процесса, так как удовлетворяет принципам "зеленой" химии и устойчивого развития. Студентам полезно поразмышлять, почему из всего многообразия альдегидов химии выбрали именно масляный альдегид. *ACS Catalysis*, 2016, 6, p. 6050–6054.

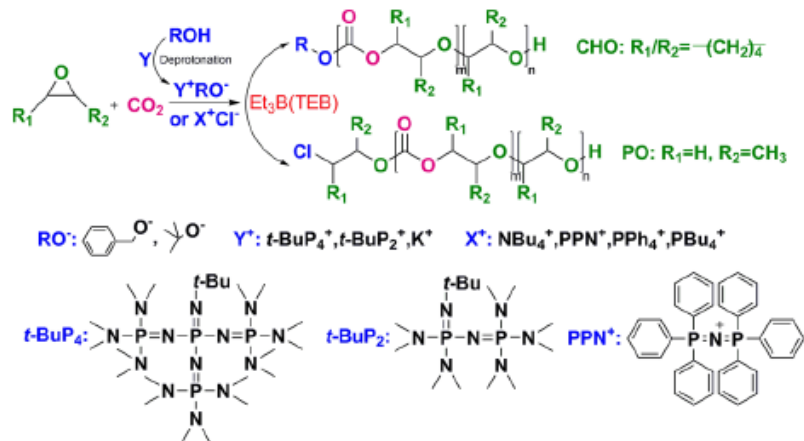
Разбавим палладий цинком. При этом мы, конечно, получим не только более дешевый катализатор, но и радикальным образом изменим его селективность. Попробуем разобраться. В известной относительно давно реакции каталитического алкилирования аминов спиртами палладий на подложке из Al_2O_3 неплохо работает, но уж слишком много нареканий у такой системы за много лет: дегидратация спиртов и полимеризация получающихся алкенов, побочные реакции за счет расщепления связи $\text{C}-\text{O}$ и димеризации аминов за счет их чрезмерной активации. Действительно, адсорбция и активация аминов на пленке металлического палладия термодинамически более выгодна в сравнении с аналогичной активацией спиртов. Но именно последний процесс должен быть преобладающим для успешного решения перечисленных проблем промышленного *N*-алкилирования! Очевидный путь – разбавить (немного дезактивировать) палладий "оксофильным" элементом. Практическое решение было предложено японскими исследователями после неудачных экспериментов с медью, висмутом, железом, галлием, индием, свинцом, оловом и... цинком. Нет, в последнем случае как раз успех: интерметаллическое соединение PdZn предпочтительно сорбирует и активирует спирты, а не амины, резко поднимая селективность и эффективность всего процесса.



Кроме бензилового спирта и бензиламина, приведенных на схеме выше, с высокой атомной эффективностью реагируют другие амины (например, анилин, 4-метоксибензиламин, *n*-октиламин) и спирты (октанол-1, циклогексиловый и фурфуроловый спирты). Реакция протекает в среде *n*-ксилола при 110 °C и включает в качестве элементарных стадий процессы дегидрирования–конденсации–гидрирования, давая в качестве единственного побочного продукта... воду.

ACS Catalysis, 2016, 6, p. 5946–5953.

Добро пожаловать в сополимер! Арабские ученые успешно синтезировали поликарбонаты, – важный класс промышленных полимерных материалов – впервые используя анионную сополимеризацию эпоксидов с CO₂. Как видно из приведенной ниже схемы, анионы-инициаторы генерируются из соответствующих спиртов (использовали бензиловый и *трет*-бутиловый) в присутствии органических супероснований типа *t*-BuP₄ и *t*-BuP₂, а в качестве начального активатора эпоксидов добавляли немного триэтилборана Et₃B.



Метод, таким образом, не использует никаких металлов, хорошо работает с промышленно важными эпоксидами (пропиленоксид, циклогексеноксид) и дает чистый полимер с регулярной структурой. Заметим, что поликарбонаты традиционно получают из фосгена или иных довольно опасных форм угольной кислоты.

J. Am. Chem. Soc., **2016**, *138*, p. 11117–11120.

Новости университета, факультета, кафедры

- ✚ Завершилась приемная кампания-2016. В этом году на химический факультет зачислены 74 студента из 100 запланированных. Не удалось осуществить набор на специальность «Химия, физика и механика материалов». Со 2-го сентября начались экзамены в аспирантуру, в этом году к нам подали заявки 11 человек.
- ✚ В этом году набор студентов педагогического направления с двумя профилями (химия и биология) передан в Академию биологии и биотехнологии.
- ✚ Назначены выборы декана химического факультета и директора НИИ ФОХ, они состоятся в ноябре 2016 года на заседании Ученого совета ЮФУ.
- ✚ По результатам выборов на должности ППС коллектив кафедры органической химии пополнился двумя ассистентами. Эти должности заняли аспиранты кафедры Нелина-Немцева Юлия Игоревна (0.5 ставки) и Микшиев Владимир Юрьевич (0.25 ставки).
- ✚ В этом году впервые вместо традиционного распределения по кафедрам студенты четвертого курса выбирали лишь научных руководителей. Остается не вполне ясным, как будут читаться спецкурсы. Руководителей с кафедры органической химии выбрали 10 студентов: Бочалов А., Шищенко А., Бояркина В., Ермоленко Е., Каграманян Б., Коренькова Я., Торонджадзе М., Цыбулин С., Марченко А., Швыдкова Е. Таким образом, кафедра органической химии традиционно пользуется наибольшим спросом среди студентов.
- ✚ В течение летних месяцев сотрудники нашей кафедры, сочетая отдых с работой, подготовили заявки на 3 гранта (2 – РФФИ, 1 – Госзадание). Кроме того, в этот период увидели свет 3 наши научные статьи, опубликованные в ведущих мировых химических журналах (*Org. Lett.*; *J. Org. Chem.*; *Eur. J. Org. Chem.*).

20 сентября 2016 г.

Выпуск подготовили О.В. Дябло, В.А. Озерянский и А.С. Антонов