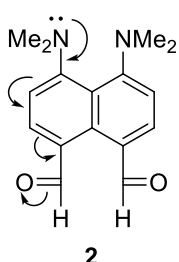
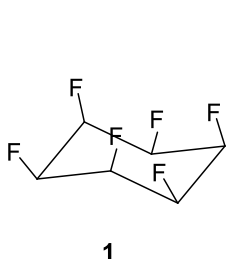


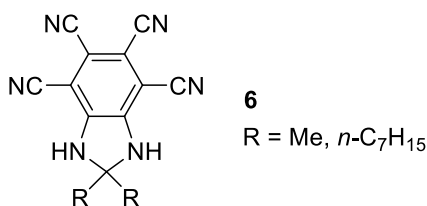
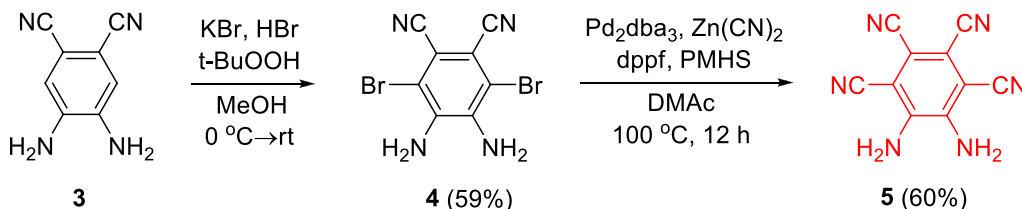
## БОЛЬШОЙ ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ маленькой молекулы

В 2015 году в научно-популярном журнале Американского химического общества (*C&EN*, March 30, page 5) была опубликована статья, в которой утверждалось, что *цис*-гексафторциклогексан **1**, обладающий дипольным моментом  $\mu = 6.2$  D – наиболее полярное неионное соединение, известное на тот момент. Однако профессор А.Ф. Пожарский оспорил это утверждение и направил в тот же журнал статью (*C&EN* **2015**, 93, (30), 4), в которой говорилось, что синтезированный в нашей лаборатории Н.В. Висторобским 4,5-бис(диметиламино)-1,8-нафталиндикарбальдегид **2** имеет гораздо более высокий дипольный момент  $\mu = 9.2$  D благодаря эффективному сопряжению двух пар диметиламино и альдегидных групп (А.Ф. Пожарский и др. *Журн. орг. хим.* **1991**, 27, 1536). Также он выразил мнение, что вероятно описаны и другие нейтральные органические соединения с соизмеримыми или еще более высокими дипольными моментами.



Действительно, дипольные моменты 4-нитро-*N,N*-диметиланилина ( $\mu \sim 7$  D), дизамещенных производных стильбена ( $\mu \leq 7$  D) и тетразамещенных бензолов и пиразинов ( $\mu \leq 11$  D) с различными донорами и акцепторами на противоположных концах превышают таковой для соединения **1**, а в некоторых случаях и дипольный момент соединения **2**.

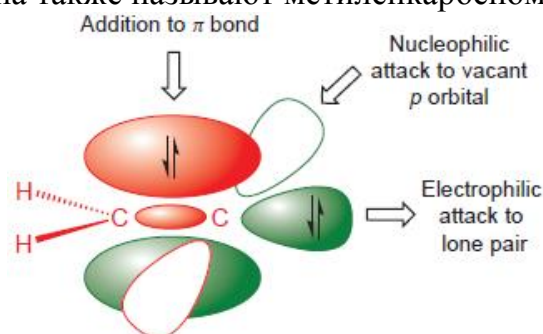
Недавно исследователи из Германии и Греции синтезировали гексазамещенный бензол **5**, устанавливающий новый рекорд такого рода  $\mu = 14.1$  D (J. Wudarczyk et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 3220-3223). Следует заметить, что синтез стерически затрудненного полизамещенного бензола – непростая задача, т.к. стандартные методики электрофильного замещения в этом случае не работают. Исходным соединением для **5** служил диаминофталонитрил **3**, который подвергали окислительному бромированию  $\text{HBr}$  в присутствии *трет*-бутилпероксида. Полагают, что в этих условиях в качестве электрофила образуется бромноватистая кислота  $\text{HOBr}$ , способная атаковать молекулу **3**. На следующей стадии катализируемая комплексом палладия реакция дибромида **4** с цианидом цинка позволила получить 5,6-диаминобензол-1,2,3,4-тетракарбонитрил **5**. Аналогично были синтезированы и тетрацианопроизводные дигидробензимидазола **6**, но их дипольный момент оказался несколько ниже (10.9 и 12.2 D).



Соединения с дипольными моментами  $> 10$  D весьма перспективны как материалы для ферроэлектрических, оптоэлектронных и фотовольтаических устройств. Поэтому авторы цитированной работы надеются, что и **5** может послужить основой для эффективных полупроводников для солнечных батарей.

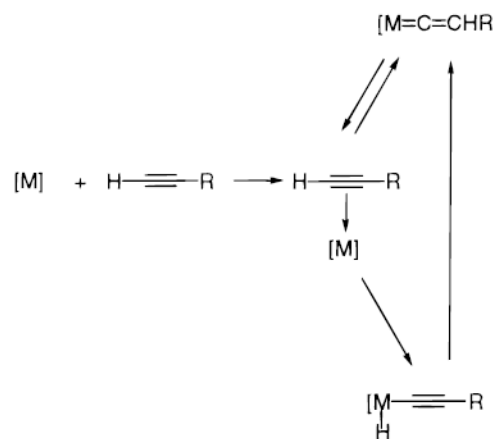
## Винилиден - изомер ацетилена

Признаюсь, что никогда не задумывалась о том, есть ли изомер у молекулы ацетилена. Но он есть. Его химическая формула  $:C=CH_2$ , то есть формально это этилен без двух атомов водорода: этен-1-илиден или винилиден. Винилиден – своеобразный гибрид между алкеном и карбеном, содержащий двойную  $C=C$  связь, неподделенную пару электронов и вакантную орбиталь при одном и том же атоме углерода. Это простейший ненасыщенный карбен. Поэтому этот метастабильный протонный таутомер ацетилена также называют метиленкарбеном. Подобно другим карбенам, винилиден может акцептировать или донировать электронную пару и, с точки зрения теории Льюиса, является амфотерным соединением. Расчеты показывают, что основное состояние метилиденкарбена – нерадикальное синглетное состояние.

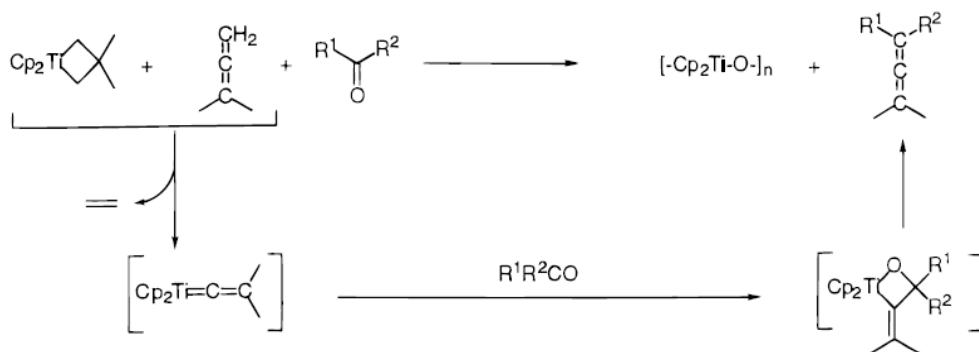


Из-за высокой электронодефицитности положения 2, винилиден и его производные могут быть охарактеризованы только в газовой фазе, в ультрахолодных матрицах или в координационной сфере переходных металлов. Это бесцветный газ, флуоресцирующий в дальней инфракрасной области. Период полураспада винилидена составляет несколько сот фемтосекунд ( $1 \text{ фс} = 10^{-15} \text{ сек}$ ). В течение этого времени он спонтанно изомеризуется в ацетилен с энергетическим барьером 4-21 кДж/моль. Помимо таутомеризации, винилиден подвергается автополимеризации, образуя различные олигомеры, простейший из которых кумулен 1,2,3-бутатриен  $H_2C=C=C=CH_2$ .

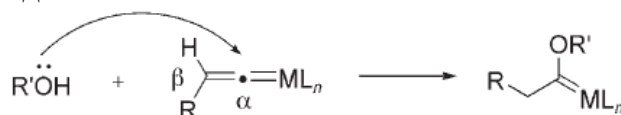
В отличие от самого винилидена, его аддукты вполне стабильны. В большинстве случаев это винилиденные комплексы переходных металлов. В литературе описано несколько способов их получения, но наиболее общий заключается в активации терминального алкина с образованием  $\eta^2$ -комплекса с металлом, окислительном присоединении металла (внедрение в связь  $C-H$ ) и последующем 1,3-гидридном сдвиге, как показано на схеме:



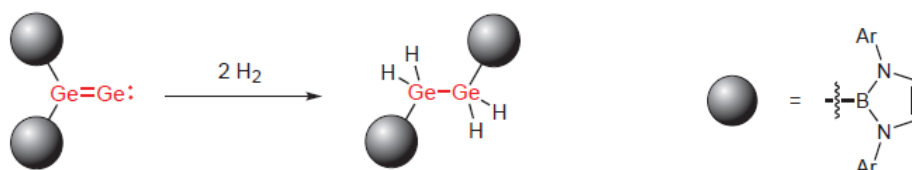
Этот процесс обратим. Благодаря этому металл-винилиденные комплексы используются в качестве катализаторов реакций димеризации алкинов, нуклеофильного присоединения к алкинам, перициклических реакций (см. обзоры: *Chem. Asian J.* **2008**, 3, 164-194; *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 311-323; *Chem. Rev.* **1991**, 91, 197-257). Реакционная способность металл-винилиденного комплекса зависит от природы металла. Подобно карбенам, винилиденные лиганды в комплексах легких переходных металлов нуклеофильны, а в комплексах тяжелых переходных металлов – электрофильны. Например, стехиометрическая реакция с нуклеофильным Ti-винилиденным комплексом является эффективным методом синтеза тетразамещенных алленов из кетонов и 1,1-дизамещенных алленов:



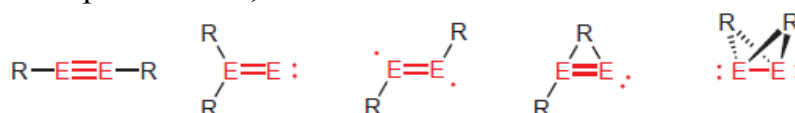
С другой стороны, нуклеофилы (например, спирты) присоединяются к Ru-винилиденовым комплексам, образуя Фишеровские карбеновые комплексы. Эта реакция отражает электрофильность, присущую  $\alpha$ -углеродному атому винилиденового лиганда.



Необычная структура и свойства винилидена и его производных привлекают все большее внимание ученых. Недавно было синтезировано вполне стабильное производное дигерманиевого аналога винилидена (*Nature Chemistry* **2016**, 8, 993). Полученное соединение легко взаимодействует с двумя молекулами водорода, демонстрируя способность активировать мало реакционноспособные молекулы и, таким образом, перспективность его использования в качестве катализатора других процессов.



В статье, кстати, обсуждаются и другие теоретически возможные изомеры ацетилена и его гетероаналогов, а именно:



## Новости кафедры, факультета, университета

✚ 17-20 Июня состоялись защиты ВКР (дипломных работ) студентами. В этом учебном году кафедра подготовила 11 выпускников, из них 10 защитили дипломы с оценкой “отлично”: Дроботова Маргарита (рук. доц. Е.А. Филатова), Салех Натали (рук. доц. Е.А. Филатова), Симинеско Марина (рук. доц. О.В. Дябло), Ветлицина Кристина (рук. проф. В.А. Озерянский), Гуцин Дмитрий (рук. проф. В.А. Озерянский), Фоменко Виктория (рук. проф. А.В. Гулевская), Биенко Александра (рук. проф. А.В. Гулевская), Стекольников Елизавета (рук. с.н.с. А.С. Антонов), Богославцева Мария (рук. проф. А.С. Морковник) и Щекина Юлия (рук. с.н.с. Е.Л. Муханов). Кучерова Елена (рук. доц. О.В. Дябло) получила «хорошо».

✚ 29 Июня на заседании Ученого совета ХФ прошел конкурсный отбор на должности ППС. Было подано 55 заявлений от 20 претендентов. Конкурс выиграли: проф., 1 ст. М.С. Черновьянц, проф., 0.75 ст. В.Е. Гутерман; проф., 0.5 ст. С.И. Левченков; доц., 1 ст. Е.А. Филатова, С.А. Бородкин и О.И. Аскалепова; доц., 0.75 ст. Л.М. Скибина, Э.А. Бикяшев и Т.В. Лифинцева; ст.

преп., 1 ст. Е.А. Муханова, Е.А. Решетникова и Е.С. Медведева; ст. преп. 0.75 ст. Ю.П. Семенюк и А.О. Летовальцев; преп., 1 ст. В.В. Чернявина; асс., 0.75 ст. В.В. Чесноков. Не прошли конкурсный отбор 4 кандидата, но, если у доц. Г.И. Бондаренко и ст.преп. С.Н. Рыбиной срок контрактов уже истек, то доц. К.Ф. Суздалев и ст.преп. Н.В. Висторобский имеют действующие контракты до 30.06.2021 г. и 01.02.2018 г. соответственно.

✚ **Завершилась приемная кампания-2017.** На специальность “Фундаментальная и прикладная химия” было подано 157 заявлений, набор сделан на 100 % (зачислены 30 абитуриентов), суммарный проходной балл по 3 предметам ЕГЭ (Химия, Математика, Русский язык) составил 183. На бакалавриат “Химия” документы подали 170 претендентов, набор сделан на 96 % (заполнены 48 мест из 50), проходной балл – 185. *Это лучший результат среди естественнонаучных факультетов ЮФУ.* Для сравнения процент набора по другим подразделениям ЮФУ: академии биологии и биотехнологии – “Биология” 89 %, “Почвоведение” 36 %; институт наук о земле – “Геология” 68 %, “География” 64 %, “Гидрометеорология” 20 %, “Экология и природопользование” 20 %, “Прикладная геология” 73 %; физический факультет – “Физика” 50 %, “Радиофизика” 37,5 %, “Техническая физика” 20 %, “Ядерная физика и технологии” 60 %.

✚ **В магистратуру** “Полифункциональные материалы” (на базе НИИФОХ) зачислен 21 студент, 4 места остались вакантными. Прием на магистерскую программу “Эколого-химическое образование в профильных классах общеобразовательной школы” осуществлялся в рамках общего конкурса в магистратуру “Педагогическое образование”. По этой программе в следующие 2 года на химическом факультете будут обучаться 20 студентов.

✚ **ЧП в июле 2017** – кафедраальный склад реактивов несколько раз подвергался затоплению в результате дождей и из-за халатности работников, отвечающих за состояние здания и коммуникаций, и поставленных в известность о протечках еще в марте. Спасать в буквальном смысле слова драгоценные реактивы (кстати, закупаемые из средств грантов) пришлось заведующему кафедрой, профессору, доценту, двум научным сотрудникам и аспиранту, формально находящимся в отпуске. С третьей попытки вышедшая из строя ливневая труба была заменена. Потопы прекратились. Что это было? Возврат в незабываемые 90-ые ?



**С НОВЫМ УЧЕБНЫМ ГОДОМ!**

Выпуск подготовили А.В. Гулевская и О.В. Дябло  
31 августа 2017 года