Страницы истории

В этом номере мы помещаем четыре фотографии, в которых отразились люди и события 1960-х и даже 1950-х годов. Первое фото сделано на площади Советов на фоне разрушенного войной часового завода, ныне ставшего резиденцией губернатора области. Только что занявший должность зав. кафедрой органической химии РГУ проф. А.М. Симонов запечатлен вместе с Мишей Пожарским – своим новым соседом по дому на углу улиц Чехова и Б. Садовая, моим младшим братом. Пройдет 8 лет, и Миша станет студентом химфака, а позже выполнит дипломную работу на кафедре природных соединений под руководством Олега Юрьевича Охлобыстина.

Фото 1. Май 1957 г

Фото 2. Л.Д. Бабешкина (1960-е гг.)

Фото 3. Доц. Ф.Т. Пожарский и студенты 2 курса О.А. Пустоварова и Юля Ребко (1960-1961 гг.)

Фото 4. Аспиранты 1 года химфака на уроке английского языка в саду зав. каф. английского язы С.Г. Сармакешевой (1962 г.)

На втором фото Людмила Дмитриевна Бабешкина (до выхода замуж Тимошкина – упоминаем этот факт, поскольку ее отец, Тимошкин, был одним из главных партийных руководителей РГУ). Л. Д. была приятным в общении человеком с широким кругозором и любящим юмор. Отличалась большой аккуратностью, поэтому по просьбе А.М. Симонова стала ведущим микроаналитиком кафедры, определяя содержание азота по методу Дюма в синтезированных сотрудниками веществах. Выполнила дипломную работу по химии фурана под руководством доц. З.Н. Назаровой.

В докомпьютерную эру одним из главных источников информации была печать. Так, в РГУ раз в неделю выходила общеуниверситетская газета, а на факультетах вывешивались рукодельные стенгазеты. На химфаке в 1950–1960 гг. ими были более солидная «Химик» и сатирическая «Сквозь фильтр». Они готовились общественно активными студентами-комсомольцами под руководством секретаря парторганизации. На фото 3 запечатлен момент, когда на первом этаже старого здания в Университетском переулке (перед входом на центральную лестницу) только что вывешен очередной выпуск «Химика» и его обсуждают доц. Ф.Т. Пожарский вместе со студентками 2 курса Олей Пустоваровой (я запомнил ее как Войзбун) и Юлей Рябко. Оля была одним из лучших студентов и подавала большие надежды. В дальнейшем жизнь распорядилась так, что она стала незаменимым сотрудником НИИФОХ, в руках которого уже многие десятилетия сосредоточены все нити снабжения химиков как института, так и химфака тысячами реактивов, посудой и мелким оборудованием. Юля Рябко долгое время работала в Институте химфизики в Черноголовке. Хорошо рисуя, она стала членом Союза художников России, выставляла свои картины на выставках. Обстановку того времени передает и четвертое фото. Большим авторитетом в университете пользовалась Сара Григорьевна Сармакешева – зав. кафедрой английского языка. В 1961 году вышло ее учебное пособие для освоения разговорного английского “Stories and Dialogues”. Оно очень легко читалось, содержало немало юмора и пользовалось большой популярностью у молодежи. Эта книга в хорошем состоянии сохранилась у меня до сих пор. И надо так случиться, что С.Г. проводила занятия с аспирантами химфака, и я вместе с четырьмя другими аспирантами оказался ее учеником. Занятия нередко проходили у нее дома, за чашкой чая. В погожие дни она устраивала их в своем небольшом уютном саду. На фото слева направо: автор этих строк вместе с физхимиком Майей Ромовой, органиком Виталием Николаевичем Новиковым и, разумеется, Сарой Григорьевной. Майя и Виталий закончили химфак на 2 года раньше, но поступили в аспирантуру вместе со мной. В.Н., как известно, долгое время был доцентом нашей кафедры.

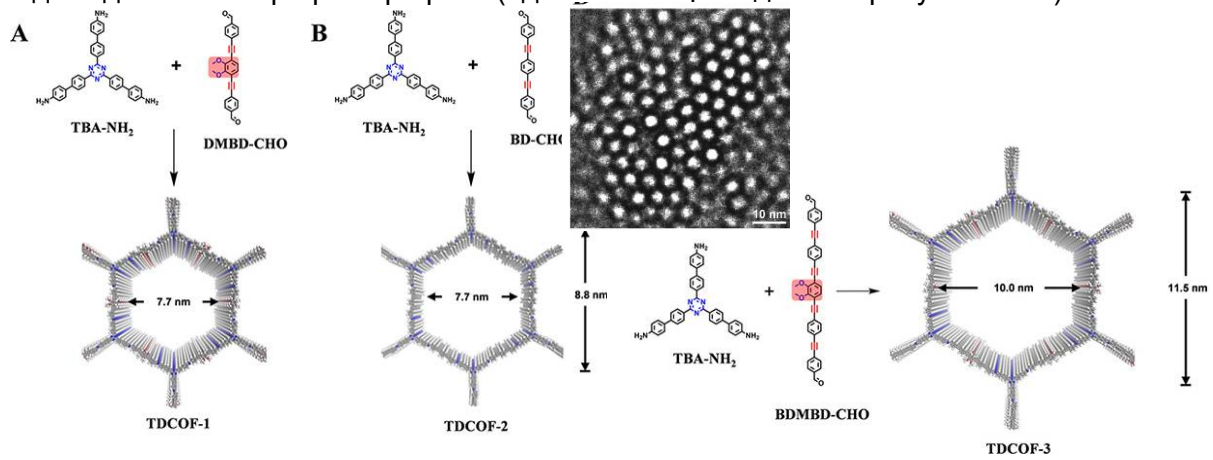
Проф. А.Ф. Пожарский

Новости науки

Ковалентные органические каркасы с рекордным размером пор. Ковалентные органические каркасы (COF) – это двумерные и трехмерные упорядоченные пористые структуры, построенные полностью из органических молекул. Они применяются для разделения и хранения газов, гетерогенного катализа органических реакций, в изготовлении сенсоров. Но применение этих материалов ограничено размером пор и каналов в структуре каркасов. Как правило, длина пор не превышает пяти нанометров, а рекордное значение для двумерного COF составляет 5.8 нм (при максимальном на сегодняшний день значении 8.5 нм, полученном для более традиционных металлорганических каркасов или MOF). С увеличением размера пор возрастают трудности синтеза и выделения, повышается хрупкость каркасов, возрастает вероятность «спутанности» и самопересечений, снижается кристалличность (т.е. возрастает «разнобой» в размерах пор и каналов в итоговом материале).

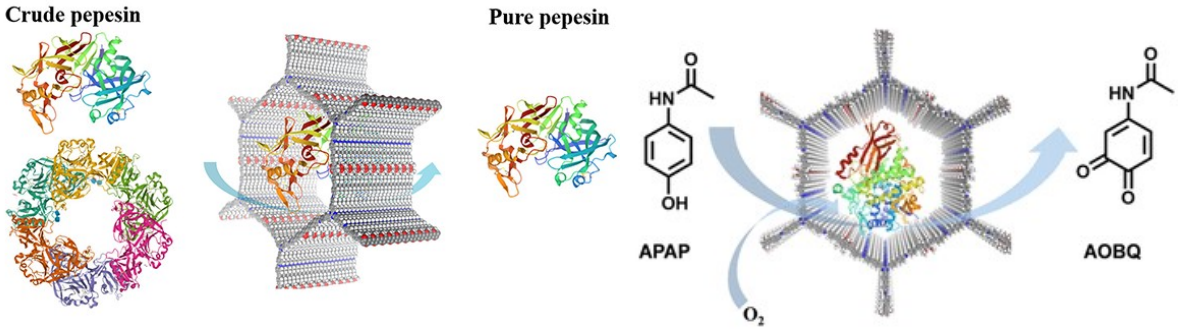
Химикам под руководством Феня Сяо (Feng Xiao) из Пекинского технологического института удалось побить рекорд и синтезировать COF, способные адсорбировать большие биомолекулы. Они провели взаимодействие разветвленных ароматических триаминов с различными протяженными диальдегидами (в ходе такой самосборки возникает выгодная и довольно устойчивая азометиновая C=N связь). Смеси из двух реагентов в среде дихлорбензола и бутанола погружали в ультразвуковую баню на несколько минут. После этого раствор нагревали при 120 °C в течение пяти дней, а затем дополнительно промывали растворителями и сверхкритическим CO_2. Далее оставалось выяснить структуры веществ. Так, с помощью твердотельной ЯМР ^{13}C-спектроскопии установили, что произошла поликонденсация. Элементный анализ подтвердил состав соединений, а термогравиметрический анализ показал, что новые COF не разлагаются при нагревании до 500 °C. Затем, благодаря экспериментам по рассеянию рентгеновского

излучения, исследователи выяснили, что полученные соединения представляют собой двумерные каркасы с большими шестиугольными порами (до 10 нм!), которые можно увидеть даже на микрофотографиях (одна из них приведена на рисунке ниже).



Авторы статьи решили, что в таких больших порах смогут поместиться даже белки. Сначала они провели эксперимент, в котором приготовили три раствора миоглобина и добавили в них синтезированные каркасы. С помощью спектрофотометрии установили, что во всех трех случаях концентрация миоглобина постепенно уменьшалась, что подтвердило сорбционную активность и позволило измерить поглощающую способность.

Далее крупнопористые COF решили использовать для разделения смесей биомолекул и попробовали очистить от примесей купленный образец белка пепсина. Для этого пропускали образцы пепсина через наполненные тремя каркасами хроматографические колонки. Во всех трех случаях от примесей удалось избавиться.



Еще один эксперимент с адсорбцией биомолекул указал на защитные свойства органических каркасов. Исследователи смешали их с ферментом тирозиназой, способной окислять ароматическое кольцо парацетамола. Затем нагревали эти растворы один час при 40 °C. В последующей реакции с парацетамолом адсорбированные на каркасах молекулы ферментов сохранили свою каталитическую способность, тогда как свободная тирозиназа полностью потеряла свою активность после нагревания.

[По материалам статьи *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, *144*, 5145–5154]

Немного о катализе. Катализаторы – химические соединения, которые ускоряют реакции, но не расходуются в них. Если катализатор подобран правильно, активационный барьер превращения оказывается ниже, чем в некаталитическом процессе, и реакция идет быстрее. Бывает, что сам по себе энергетический барьер очень высок, и в норме вещества вообще не реагируют друг с другом, но в присутствии катализатора реакция происходит за считанные минуты. При этом в зависимости от катализатора, из одних и тех же исходных веществ могут получаться разные продукты – просто потому, что каждый катализатор по-своему влияет на переходные состояния разных реакций. Например, из смеси двух алкенов с помощью катализатора Циглера–Натта (тетрахлорида титана в смеси с триэтилалюминием) можно получить полимер, а с помощью катализатора Граббса (карбенового комплекса рутения) – продукт реакции метатезиса.

Сам катализатор, после того как выполнил свою работу, возвращается в исходное состояние. Поэтому даже минимальное количество палладия способно запускать, например, процесс кросс-сочетания по Сузуки с высоким выходом. Впрочем, катализаторы часто сами вступают в необратимые побочные химические превращения: с продуктами реакции, следами воды и воздуха, стенками посуды, даже сами с собой. Из-за этого они теряют активность, и на практике большинство катализаторов все-таки расходуются – их просто не выделяют из итоговой смеси после завершения реакции. Однако, тот факт, что катализировать реакции могут даже примеси, остается неизменным. Поэтому вопрос, что именно послужило катализатором в нужной нам реакции, остается открытым. Искать примеси – очень неблагодарное дело. Ведь загрязнены могут быть не только реагенты или посуда, но даже тефлоновая поверхность якорьков магнитных мешалок, которые используют для перемешивания реакционных смесей. Чаще всего одни и те же якорьки используют несколько месяцев или лет – они стойки к действию едких реагентов и легко отмываются. В дефектах на поверхности якорька могут скапливаться наночастицы металлов, которые не удалить даже при тщательном мытье. А значит они могут выступать катализаторами реакций – включая упомянутое выше кросс-сочетание.

Более того, каталитические примеси могут попадать в реакционную смесь буквально из воздуха. В семидесятых годах прошлого века в выхлопные системы автомобилей стали устанавливать каталитические конвертеры – трубки, заполненные металлическими частицами на подложке. В результате в почве и воздухе стало заметно больше наночастиц переходных металлов. Благодаря платине, палладию и родию на поверхности конвертеров токсичные для человека оксиды азота восстанавливаются до молекулярного азота, а угарный газ окисляется до безопасного углекислого. Из конвертеров металлы попадают в окружающую среду. Еще в 2012 году химики показали (*Applied Catalysis A: General*, **2012**, 148–153), что достаточно оставить стеклянный фильтр на обочине дороги и уже через сутки на нем можно будет проводить реакции Хека и Сузуки с высокими выходами!

[По материалам статьи *Потемки катализа*, **2022**, *канал N + 1*, nplus1.ru]

Текущие события

- Штат кафедры пополнился ассистентом. По итогам конкурсного отбора должность занял Марченко Андрей Владимирович, заканчивающий в этом году обучение в аспирантуре. Удачи и успехов на новом поприще!

- 24 Сентября в Северо-Кавказском федеральном университете (г. Ставрополь) аспирант кафедры Цыбулин Семён Валерьевич блестяще защитил кандидатскую диссертацию на тему «Олиго(арилен-этинилены) и 1,4-диарил-1,3-бутадиины на основе «протонной губки»: синтез и свойства» (рук. проф. А. Ф. Пожарский). Поздравляем Семена и желаем ему дальнейших успехов в науке!
- Аспирантка кафедры Дарья Игоревна Тонкоглазова получила стипендию Фулбрайта на 9 месяцев и с 12 сентября приступила к исследованиям под руководством проф. И.В. Алабугина в университете г. Таллахасси (Флорида, США).

Выпуск подготовил проф. В. А. Озерянский (сентябрь 2022 г.)