ДАЛЕКАЯ И БЛИЗКАЯ ИСТОРИЯ

Перед нами историческая для нашей кафедры фотография, сделанная 11 февраля 1981 года. Тем вечером в аудитории 434 проходил прощальный ужин по случаю ухода на пенсию заведующего кафедрой органической химии, профессора ***Андрея Михайловича Симонова*** и его возвращения на родину в Москву. Проводить его пришли все ученики, работавшие в то время на кафедре и в лаборатории органического синтеза НИИФОХ.

В первом ряду слева направо: 1) ***Иван Иванович Попов***, к.х.н., доцент (род. 1938 г., дата смерти неизвестна), диссертацию выполнил по ацетиленовым соединениям бензимидазольного ряда; 2) ***Юрий Павлович Андрейчиков*** – наш совместный с А.М.С. ученик, кандидатская диссертация посвящена химии имидазола, позже работал в НИИФОХ и Новочеркасском политехническом институте (род. в 1936 г., дальнейшая судьба неизвестна); 3) ***Лариса Михайловна Ситкина*** (1937–2022), кандидатская диссертация посвящена 1-арилимидазолам, наиболее известная работа: Simonov A.M., Sitkina L.M., Pozharskiy A.F. Unusual Azo-coupling Reaction in the Imidazole Series. *Chemistry & Industry*, **1967**, p. 1454. До выхода на пенсию работала в НИИФОХ; 4) ***А.М. Симонов*** (1903–1993, зав. кафедрой 1957–1981); 5) ***Вера Алексеевна Анисимова*** (1939–2019), к.х.н., зав. лабораторией НИИФОХ, выдающийся химик-синтетик, любимая ученица и незаменимый помощник А.М., автор более сотни изобретений и патентов, посвятивший свою жизнь синтезу биологически активных производных бензимидазола. Соавтор (совместно с автором этих строк и Е.Б. Цупаком) книги «Практические работы по химии гетероциклов» (1988 г.), рекомендованной Минвузом СССР в качестве учебного пособия для университетов.

Второй ряд: 1) ***Евгений Борисович Цупак*** (1938–2018) – к.х.н., профессор, декан факультета в 1991–2011 гг. – рекордный срок в истории факультета. Основные работы связаны с химией альдегидов бензимидазольного ряда и производными пирролоурацила; 2) ***Николай Кондратьевич Чуб*** (1930–2009) – учитель Е.Б. Цупака. Кандидатскую диссертацию под рук. А.М.С. выполнил по химии цвиттер-ионов ароматического ряда. Декан факультета с 1971 по 1984 г. Руководил строительством здания химфака на Западном и переездом в него факультета; 3) ***Виктор Георгиевич Саяпин*** (1939–2017) – выполнил под рук. А.М.С. кандидатскую диссертацию по производным бензимидазола. До выхода на пенсию – доцент кафедры химии Ростовского пединститута; 4) ***Элла Анатольевна Звездина*** (1934–1989) – к.х.н., ст. науч. сотр. НИИФОХ. Выпускница Московского химико-технологического института им. Д.И. Менделеева. Несколько лет работала в Институте органической химии АН СССР. Выдающийся химик-синтетик, мой первый аспирант, у которого многому научился и я. Во время совместного эксперимента

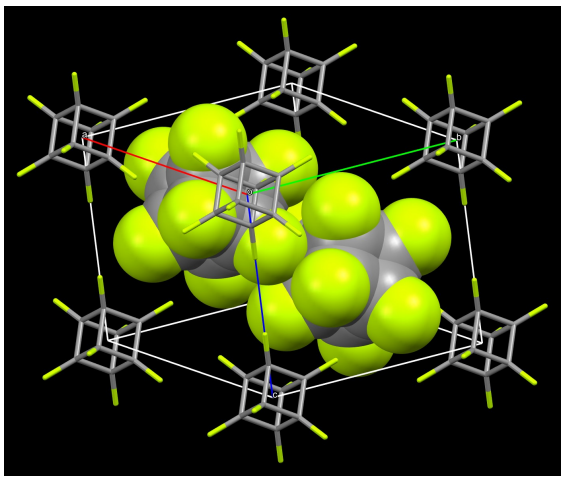
открыли с ней новую, удивительную, мгновенно протекающую при –78 °С реакцию автоокисления 2-аминогруппы в бензимидазолах до нитрогруппы (Pozharskii A.F., Zvezdina E.A., Simonov A.M. Unexpected Formation of 2-Nitro- and 2,2'-Azobenzimidazoles. *Tetrahedron Lett.*, **1967**, 2219–2222). В те годы *TL* был первым по авторитету среди химических журналов мира; 4) ***Людмила Николаевна Диваева*** (Подладчикова, род. 1949 г.) – к.х.н., ст. науч. сотр. НИИФОХ, совместно с А.М.С. впервые синтезировала и изучила соли бензимидазол-2-диазония, оказавшиеся самыми активными электрофилами среди солей арилдиазония; 5) ***Татьяна Андреевна Кузьменко*** (Борисова, род. 1947) – ученица А.М.С., кандидатская диссертация посвящена химии имидазо[1,2-*a*]бензимидазола, вед. науч. сотр. НИИФОХ, в 2023 г. ушла на пенсию (подробнее о ней см. Органикум-222); 6) автор этих строк, сменивший в тот памятный день своего учителя на посту заведующего кафедрой.

Третий ряд: 1) ***Борис Иванович Христич*** (род. 1937 г.) – до выхода на пенсию в 1998 г. был доцентом кафедры. Ученик А.М.С., выполнивший диссертацию по химии имидазохинолина; 2) ***Валерий Васильевич Кузьменко*** (1946–1996). Выдающийся синтетик и замечательный человек, один из моих лучших учеников (см. подробнее о нем в Органикуме-210); 3) ***Юрий Владимирович Кощиенко*** (род 1946 г.) – к.х.н., вед. науч. сотр. НИИФОХ. Ученик профессора Бориса Андреевича Тертова. Выполнил диссертацию по химии металлорганических соединений имидазола.

Проф. А.Ф. Пожарский

Новости науки

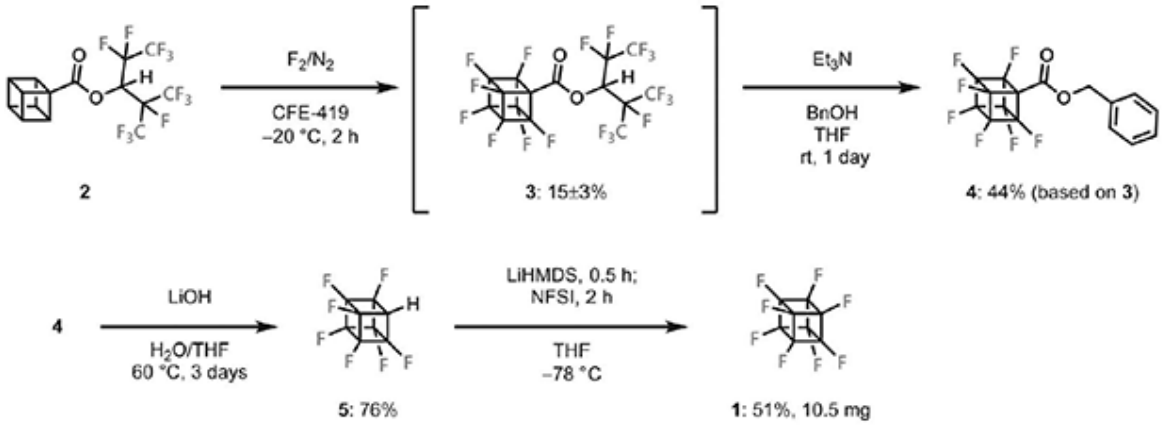
Октафторкубан – простейшая «тефлоновая» коробочка для хранения электрона. Химики из Японии впервые синтезировали полностью фторированный аналог кубана и восстановили его до анион-радикала. По данным теоретических расчетов и результатов ЭПР-спектроскопии, электронная плотность в анионе сосредоточена внутри кубического каркаса молекулы. Исследование опубликовано в журнале *Science*.



Органические соединения, в которых атомы углерода собраны в вершинах многогранника – например, производные кубана, додекаэдрана или фуллеренов – давно привлекают химиков-органиков своей простой, симметричной и одновременно необычной структурой. Кроме того, все эти соединения имеют внутреннюю полость, в которой теоретически могут уместиться молекулы, атомы и другие частицы, в том числе заряженные.

Но если сам кубан или додекаэдран сравнительно давно синтезированы, их полностью фторированные аналоги до сих пор не получены. Предположительно, эти фторированные многогранники будут обладать необычными электроноакцепторными свойствами: их низшая свободная молекулярная орбиталь, способная принимать на себя электроны, локализована внутри каркаса. И, возможно, при восстановлении этих соединений можно будет получать нечто вроде электрона в клетке из атомов углерода.

Мидори Акияма (Midori Akiyama) и ее коллеги из Токийского Университета решили проверить эту гипотезу. Они получили из кубанкарбоновой кислоты сложный эфир **2**, а затем профторировали его смесью фтора с азотом (20% фтора) в жидкой фазе. В результате получилась смесь продуктов, в которой, по данным ЯМР-спектроскопии, нужного продукта полного фторирования **3** было около 15% (при таком жестком воздействии часть кубических каркасов все же разрушается).



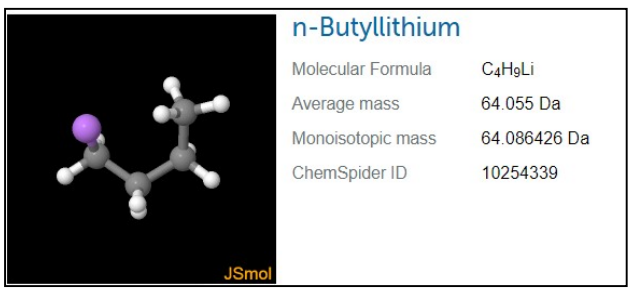
Затем исследователи провели реакцию переэтерификации с образованием нового бензилового сложного эфира **4**, который уже удалось выделить из смеси с выходом 44% с помощью хроматографии. На следующей стадии был осуществлён гидролиз сложного эфира и одновременное декарбоксилирование с помощью гидроксида лития: с выходом 76% получился гептафторкубан **5**. Чтобы заменить последний оставшийся водород на фтор на вещество подействовали сильным основанием, а получившийся анион ввели в реакцию с источником «электрофильного» фтора, *N*-фторбензолсульфонимидом (NFSI). В результате получился перфторкубан (октафторкубан) **1** с выходом 51%.

Чтобы подтвердить структуру вещества, химики обратились к ЯМР-спектроскопии. Действительно, в углеродном (^{13}C) и фторном (^{19}F) ЯМР-спектрах наблюдали только один пик, что доказывало симметричное строение молекулы. Окончательно детали строения установлены с помощью рентгеноструктурного анализа (соединение с брутто-формулой C_8F_8 дает бесцветные кристаллы из дихлорметана), который показал наличие слабых взаимодействий между атомами фтора и ближайшими к ним циклобутановыми гранями молекул (две сближенные «целующиеся» молекулы в кристаллической решетке выделены выше на цветном рисунке). Косвенно это наблюдение подтвердило исходное предположение – взаимодействие с электронными парами фтора демонстрирует сродство перфторкубана к электронной плотности.

В завершение ученые попробовали восстановить полученный перфторкубан. Они охладили его до 77 К в матрице из гексаметилэтана и облучили полученный образец гамма-лучами из источника на основе ^{60}Co. Снятый после облучения ЭПР-спектр подтвердил образование анион-радикала. Более того, полученный спектр совпадал с тем, который был теоретически сгенерирован для аниона с избыточной электронной плотностью внутри углеродного каркаса молекулы.

Таким образом, органикам впервые удалось селективно получить полностью фторированный аналог кубана. Хотя при этом общий выход синтеза составил около 2%, необычные электроноакцепторные свойства вещества и его способность «хранить» электронную плотность внутри собственного углеродного каркаса ставят это химическое исследование в ряд весьма значимых, если не революционных.

[По материалам статьи *Science*, **2022**, *377*, 756–759]

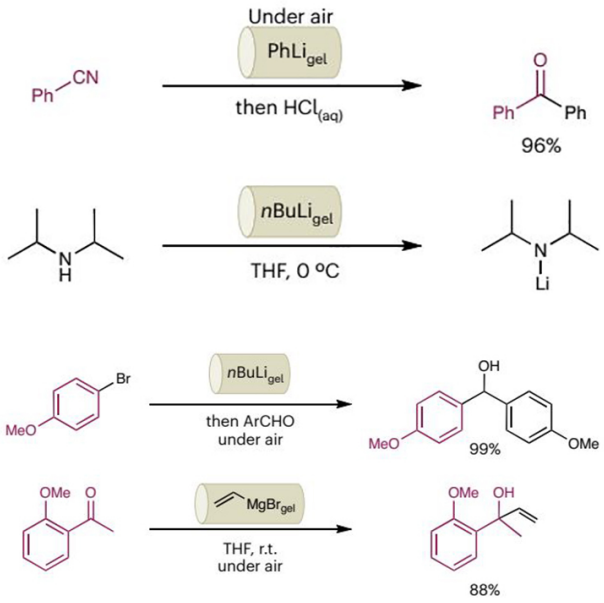


Необычная форма бутиллития. Что только не придумывают для удобства экспериментальной работы химиков ! Исследователи из США предложили превращать нестабильные на воздухе растворы литийорганических реагентов в гели с помощью углеводорода гексатриаконтана, а при необходимости отрезать от геля нужное количество реагента и отправлять в реакцию. Такой прием повышает не только удобство работы в лаборатории, но и заинтересует технологов, поскольку литийорганика широко используется для синтеза каучука и некоторых лекарств. Но, например, растворы одного из самых активных алкиллитиевых реагентов – *трет*-бутиллития – на воздухе

воспламеняются. В виде геля алкиллитиевые реагенты оказались гораздо устойчивее на воздухе, чем в растворе. Например, бутиллитиевый гель почти не терял активность после 30 минут на открытом воздухе, а в закрытой банке и после месяца, пишут ученые в *Nature Chemistry*.

В качестве гелеобразующего углеводорода был выбран коммерчески доступный линейный углеводород гексатриаконтан ($C_{36}H_{74}$) – его после реакции легко отделить от продукта фильтрованием или колоночной хроматографией. Уже при 3%-ном содержании гексатриаконтана в дибутиловом эфире или гексане (в них обычно продаются алкиллитиевые реагенты) образуется гель с равномерным распределением металлорганического компонента. При этом температура гелеобразования в разных растворителях варьируется от 30 до 50 °C.

Здесь приведены примеры химических превращений с гелевыми цилиндриками, которые можно использовать целиком, или отрезать от них кусочки. Если уронить такой реагент-цилиндрик в воду (в одном из экспериментов он полчаса просто плавал в воде), затем тщательно промокнуть его фильтровальной бумагой, он все равно сохранит свою активность. Как видно, модифицировать можно не только литиевые реагенты, но и реактивы Гриньяра на основе магния, а многие процессы можно проводить не в атмосфере аргона, как обычно, а прямо на воздухе.



В удобную гелеобразную форму удалось перевести даже весьма активный *втор*-бутиллитий. Во всех случаях полученные гели проявляли такую же реакционную способность, как и исходные растворы: например, они вступали в реакции присоединения к карбонильной группе, депротонирования, *орто*-металлирования и металлгалогенного обмена.

[По материалам статьи *Nature Chemistry*, **2023**, *15*, 319–325]

Текущие события

- 17 Февраля 2023 года в Северо-Кавказском федеральном университете (СКФУ, г. Ставрополь) аспирантка кафедры Колупаева Екатерина Вадимовна досрочно защитила кандидатскую диссертацию на тему «Синтез и свойства новых типов двойных и гетероциклических «протонных губок»» (рук. проф. В.А. Озерянский). Желаем Екатерине успехов в дальнейшей деятельности, семье и карьере!

- Подхватывая эстафету защит, в СКФУ приняты к защите диссертации аспирантов кафедры Евгения Андреевича Ермоленко “Моно- и диарилпроизводные протонной губки: синтез и свойства” и Тонкоглазовой Дарьи Игоревны “Азотсодержащие [*n*]гелицены (*n* = 4–6): синтез, структура и свойства” (рук. проф. А.В. Гулевская). Защиты состоятся в июне 2023 года.

Выпуск подготовил проф. В.А. Озерянский (апрель 2023 г.)