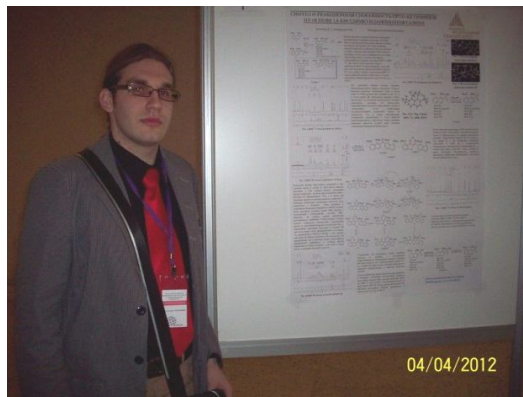


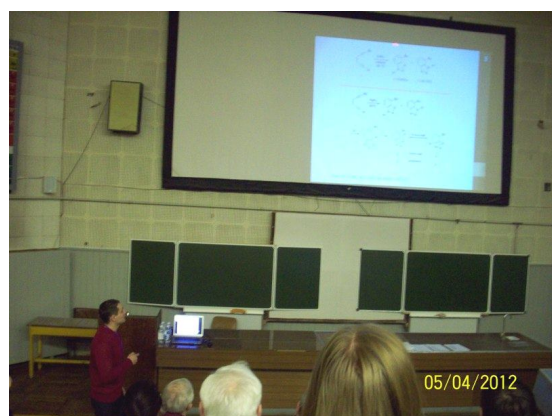
# "Менделеев-2012"

С 3 по 6 апреля 2012 г. в Санкт-Петербурге проходила VI Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием "Менделеев-2012". Она была организована химическим факультетом СПбГУ и привлекла внимание более чем тысячи участников. Открытие и закрытие конференции проходили в главном корпусе СПбГУ на Васильевском острове, а основное заседание – на химическом факультете в Петергофе. В программе заседаний были как пленарные доклады



клады по различным направлениям химической науки, которые слушали все участники, так и работа секций по четырем направлениям: неорганическая, аналитическая, органическая и физическая химии. С пленарными докладами выступили как наши соотечественники, так и иностранные гости (США, Швеция, Венгрия). Участникам представилась возможность выступить в новом формате блиц-доклада, который представляет собой смесь устного и стендового доклада и подразумевает краткое пятиминутное представление работы, а более подробное обсуждение проходило уже у стенда. Таким образом, работа конференции проходила в три этапа: устные полноформатные доклады, блиц-доклады, стендовая сессия. Нашу кафедру представляли два Александра – аспиранты Антонов и

Тягливый, которым в формате блиц-доклада пришлось выступить впервые. Честно признаться, изначально такая форма доклада (которая, ввиду большого количества желающих выступать с устными докладами, была навязана оргкомитетом) вызывала отторжение. Однако в ней все же есть и положительные аспекты. Так, блиц-доклады проходят в режиме «нон-стоп», т.е. докладчики выступают друг за другом без пауз на вопросы, что делает заседание более ритмичным и не оставляет времени на скуку. С другой стороны, заинтересовавшиеся работой участники, могли обстоятельно пообщаться с автором во время стендовой сессии. В итоге тематика работ по органической химии оказалась крайне разнообразной: начиная от фундаментальной органической химии и заканчивая биохимией и химической технологией. В целом конференция оставила положительные впечатления, но желание принять в ней участие еще раз не возникло, организация была далеко не самой лучшей, да и отсутствие строгой тематики снижает научный интерес.

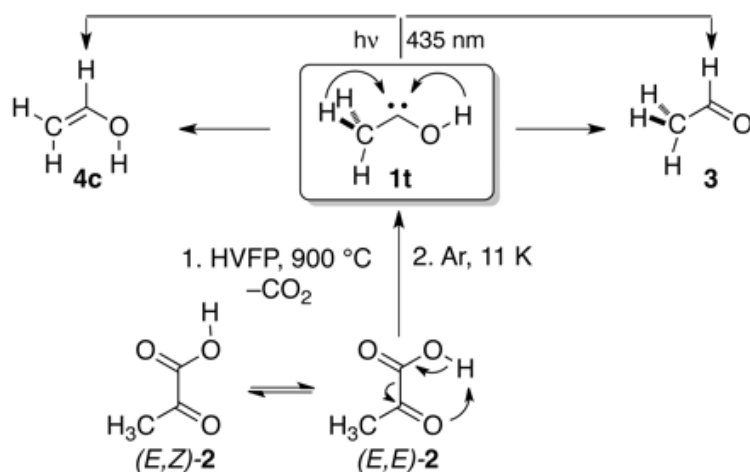


*асп. А.С. Антонов*

## Новости науки

**Квантовый скачок водорода**, произошедший в ходе реакции карбена, преподнес химикам сюрприз (*Science*, 2011, 332, 1300). Вакуумным пиролизом пировиноградной кислоты **2** исследователям удалось получить *метилгидроксикарбен* (**1**) и уловить его с помощью ультраохлажденной криогенной аргоновой матрицы. Однако происходящее далее стало неожиданностью – целевая молекула начала расходоваться с образованием продуктов трансформации.

Руководитель исследования – Wesley Allen из Университета Джорджии отметил, что наблюдаемый процесс просто был невозможен, поскольку при ультранизких температурах молекула, окруженная атомами аргона матрицы, не должна реагировать. Помимо здравого смысла, это подтверждалось квантово-химическими расчетами. Тем не менее, при этом не просто наблюдалось превращение карбена, но к тому же получался «неправильный» продукт. В соответствии с результатами анализа переходных состояний возможных превращений карбена **1** продуктом его реагирования

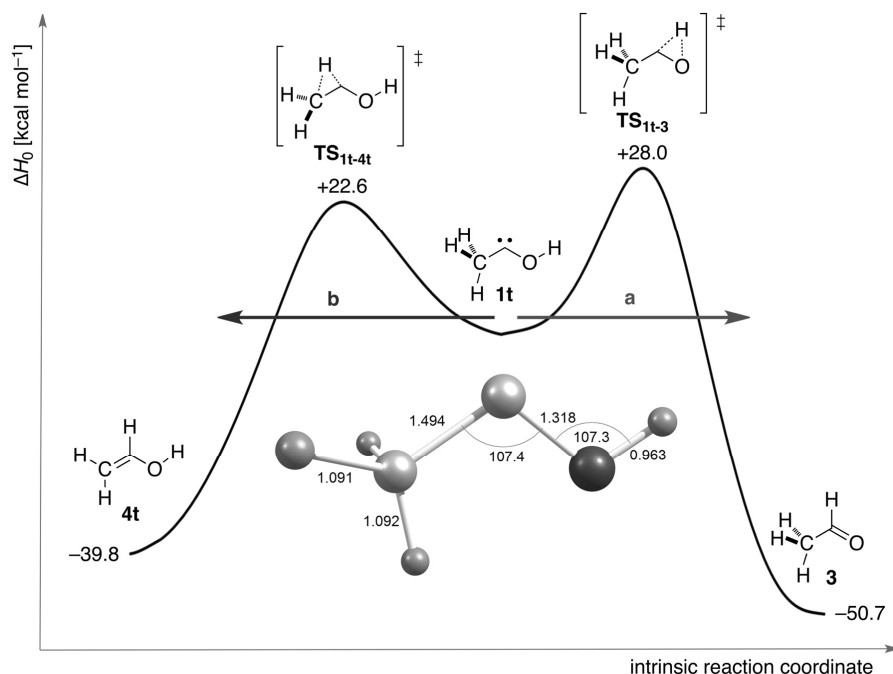


должен был быть *виниловый спирт* **4** (который, как известно, весьма устойчив при низких температурах), а на практике образовывался лишь *ацетальдегид* **3**. Загадку происходящего позволил раскрыть дейтерозэксперимент. Дейтерированный аналог **1** в аргоновой матрице не вступал в химические превращения!? Значит, действительно процесс был связан с квантово-механическим туннелированием. Нелегко поверить, что атом водорода может совершить туннельный переход через энергетический барьер в 30 ккал/моль, однако более детальное теоретическое изучение показало, что ошибки здесь нет. Атом водорода, обладающий достаточно небольшой массой, чтобы вести себя как квантово-механический объект, проявляет одновременно волновые и корпускулярные свойства. Вероятность его туннельного перехода крайне мала ( $\sim 10^{-18}$ ), но даже в аргоновой матрице переход через потенциальный барьер происходит примерно  $10^{13}$  раз в секунду. Перемножение этих чисел позволяет предположить, что период полупревращения карбена **1** составляет около получаса, что и наблюдалось экспериментально. Эти рассуждения объясняют протекающую реакцию карбена **1**, но почему в результате перегруппировки карбена получался «неправильный» ацетальдегид, образование которого требует большей энергии?

Действительно, в процессе туннелирования преодоление

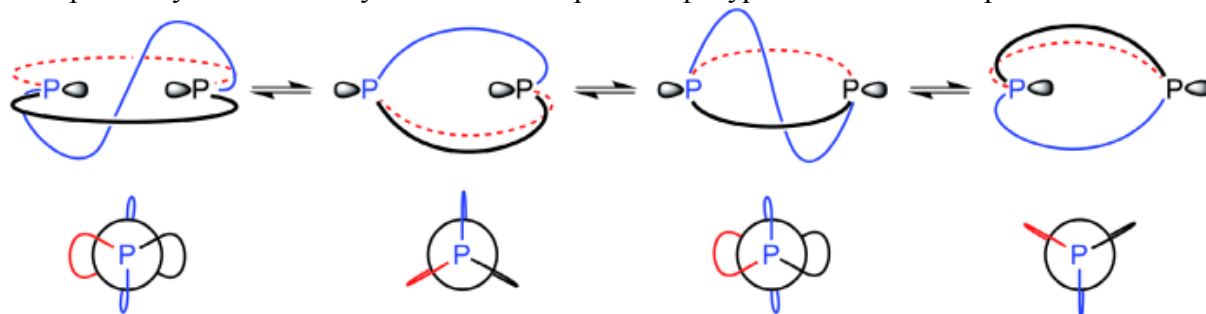
энергетического барьера в 30 ккал/моль, однако более детальное теоретическое изучение показало, что ошибки здесь нет. Атом водорода, обладающий достаточно небольшой массой, чтобы вести себя как квантово-механический объект, проявляет одновременно волновые и корпускулярные свойства. Вероятность его туннельного перехода крайне мала ( $\sim 10^{-18}$ ), но даже в аргоновой матрице переход через потенциальный барьер происходит примерно  $10^{13}$  раз в секунду. Перемножение этих чисел позволяет предположить, что период полупревращения карбена **1** составляет около получаса, что и наблюдалось экспериментально. Эти рассуждения объясняют протекающую реакцию карбена **1**, но почему в результате перегруппировки карбена получался «неправильный» ацетальдегид, образование которого требует большей энергии?

Действительно, в процессе туннелирования преодоление



активной частицей энергетического барьера зависит не только от его высоты, но и от *ширины*. В описанном случае для образования «правильного» винилового спирта системе пришлось бы преодолеть на 20% более широкий энергетический барьер. Таким образом, свойства нового карбена **1** показали необходимость привлечения в дополнение к классическому кинетическому и термодинамическому контролю "*туннельного контроля реакции*". Это расширяет понимание всего многообразия химических превращений, известных к настоящему времени.

**Исследовательская группа Michael Stollenz и John A. Gladysz обнаружила новый редкий тип изомерии, заключающийся в «выворачивании» макромолекул «наизнанку»** (*Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50, 6647). Детальное изучение спектров ЯМР  $^{31}\text{P}$  позволило исследователям обнаружить, что алкильные цепи каркасного бициклического дифосфина, представляющего собой два атома фосфора, связанных тремя цепочками  $(\text{CH}_2)_{14}$ , могут приводить к обратимой инверсии молекулы, в результате которой происходит изменение ориентации неподеленных электронных пар (НЭП) фосфора. Такая инверсия обуславливает существование трех конфигурационных изомеров.

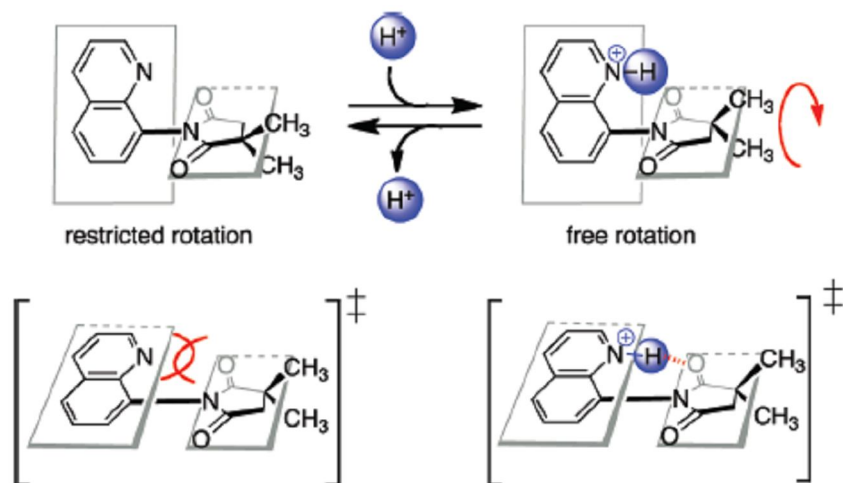


Исследователи обозначили новые изомеры как *внутри/внутри* (*in/in*), *наружу/наружу* (*out/out*) и *внутри/наружу* (*in/out*), в зависимости от того – *внутри* или *наружу* из молекулярной клетки ориентированы неподеленные электронные пары атомов фосфора. Оказалось, что *инверсия с выворачиванием* в случае фосфора требует меньше энергии, чем классическая инверсия, наблюдающаяся, например, в аммиаке ( $\Delta G^\ddagger = 5.8$  ккал/моль) или в том же фосфине ( $\Delta G^\ddagger = 31.5$  ккал/моль). Благодаря обнаружению нового типа изомерии придется пересмотреть общий механизм инкапсулирования атомов или молекул в молекулярные клетки, в котором принимают участие НЭП атомов фосфора полифосфинов.

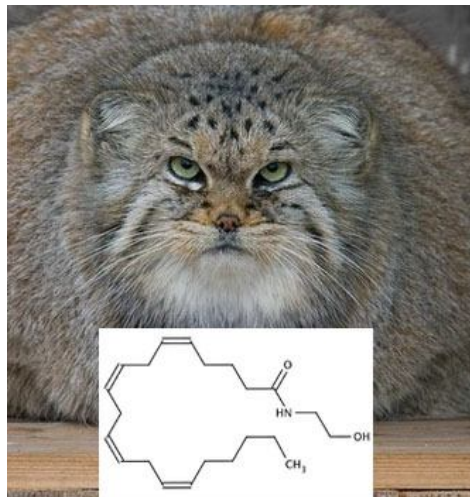
**Химики из США синтезировали молекулярный мотор, скорость вращения которого может быть увеличена в 10 миллионов раз, если его «смазать» с помощью протонов.** Результаты работы предлагают новый и элегантный метод для контроля движения молекулярных машин (*J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 3675).

В кислой среде происходит стабилизация плоского переходного состояния за счёт образования внутримолекулярной водородной связи между протонированным хинолиновым азотом ( $\text{N}^+\text{-H}$ ) и имидной карбонильной группой ( $\text{C=O}$ ).

Поскольку увеличение концентрации протонов повышает скорость вращения молекулярной машины, исследователи назвали этот эффект «протонной смазкой» (*proton grease*).



Многим, особенно котовладельцам, известно то приятное ощущение расслабления, которое накатывает на человека, когда на его коленях лежит теплый, сытый и мурлыкающий кот. Некоторым эта психологическая обстановка кажется неизменным атрибутом домашнего уюта, однако, как показывают новые результаты исследования возможных механизмов образования эндогенного анандамида, умиротворение от кошачьего мурлыканья имеет под собой химическую природу и даже может вызывать отнюдь не психологическое, а физиологическое привыкание.



Исследователи из Муниципального Университета Картаго (Италия) предположили, что ультразвуковая составляющая кошачьего мурлыканья запускает в организме человека каскад механохимических процессов, приводящих к трансформации арахидоновой кислоты в анандамид, анандамид воздействует на каннабиноидные рецепторы центральной нервной системы, и человек чувствует радостное возбуждение, к которому действительно может быть развито привыкание. При этом удивительным фактом является то, что образование в организме человека эндогенного каннабиноида происходит под воздействием только тех звуков, которые издает сытый и довольный жизнью кот (*Chimica di Gatti*, 2012, DOI: 212.8507/cgatti3904).

генного каннабиноида происходит под воздействием только тех звуков, которые издает сытый и довольный жизнью кот (*Chimica di Gatti*, 2012, DOI: 212.8507/cgatti3904).

## Новости кафедры и факультета

- ✚ 80 лет назад, в 1932 г. состоялся первый набор студентов на химический факультет Ростовского государственного университета. К числу несомненных достижений химиков ЮФУ относится успешная работа в области фундаментальных научных исследований. В этой связи 6 апреля начал работу научный семинар химического факультета. В рамках семинара ученые-химики в популярной форме представят результаты, полученные за последние годы в ходе реализации актуальных направлений фундаментальных и прикладных НИР. Семинар будет способствовать созданию на факультете единого научного пространства.
- ✚ Магистерские диссертации выпускников химического факультета А.Ю. Пахарева (рук. В.Е. Гутерман) и А.С. Антонова (рук. А.Ф. Пожарский) признаны лучшими на Всероссийском конкурсе дипломных работ по химии 2011 года, о чём стало известно 13 марта 2012 г.
- ✚ Доцент О.В. Сердюк, находящаяся с 1 июня 2011 г. в Институте Органической химии университета им. Фридриха Александра (г. Эрланген-Нюрнберг, Германия), продолжит научную командировку до конца мая 2012 г. Тема ее работы связана с энантиоселективным синтезом и органокатализом.
- ✚ В рамках Недели науки 25–26 апреля на секции органической химии выступали с докладами специализирующиеся на кафедре студенты. Первое место за интересную работу и содержательное выступление было присуждено Качалкиной Светлане (6 курс в/о), которая затем представляла кафедру на итоговой студенческой конференции 10 мая 2012 г.
- ✚ Учитывая достижения кафедры в области "протонных губок" и протонного переноса, редакция журнала *Mendeleev Communications* обратилась к нам с просьбой представить в очередной номер Focus article. Статьи такого рода открывают выпуски большинства ведущих журналов мира и являются очень престижными. В третьем номере журнала MC за 2012 г. профессора А.Ф. Пожарский и В.А. Озерянский опубликовали статью "Proton sponges and hydrogen transfer phenomena".



Выпуск подготовил проф. В.А. Озерянский  
(15 мая 2012 г.)