

Новости науки

Элементарный фтор встречается в природе (*Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51, 7847–7849). Почему антозонит (другое название “вонючий флюорит”), – этот минерал встречается в немецкой Баварии, – имеет столь неприятный резкий запах при раскалывании? Ученые из университета Людвиг Максимилиана (Мюнхен) нашли решение этой загадки, показав, что резкий запах вызван газообразным фтором! Эта находка не только положила конец 200-летнему спору о природе запаха необычного минерала, но и доказала еще более необычный факт существования элементарного фтора в природе.



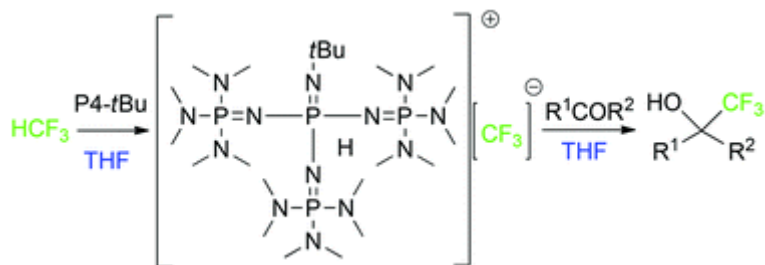
Считается, что наиболее активный химический элемент, F_2 , не встречается в природе. Прямое свидетельство, полученное с помощью ЯМР-спектроскопии, теперь доказывает, что газообразный фтор в виде включений содержится в минерале антозоните (справа), разновидности флюорита (CaF_2 , слева).

Фтор (F_2) – исключительно реакционный газ, атакующий практически все материалы, включая лабораторную посуду. В противоположность этому, химически связанные атомы фтора в органических и неорганических соединениях в разумных дозах безопасны и даже полезны, входя в состав популярных лекарств, зубных паст, огнеупорных материалов или тефлона. Поэтому химики были убеждены, что в природе фтор может встречаться только в виде фторид-аниона, образуя минералы вроде флюорита.

Эксперты спорили о природе запаха антозонита почти 200 лет. Ряд выдающихся химиков, включая Фридриха Вёлера (1800–1882) и Юстуса Либиха (1803–1873), высказали в свое время предположения о природе веществ, вызывающих неприятный аромат, в число которых вошли фтор, йод, озон, летучие соединения фосфора, мышьяка, серы и селена, хлор, хлорноватистая кислота и даже фторуглеводороды. Верным оказалось первое предположение, подтвержденное немецкими учеными методом ЯМР ^{19}F .

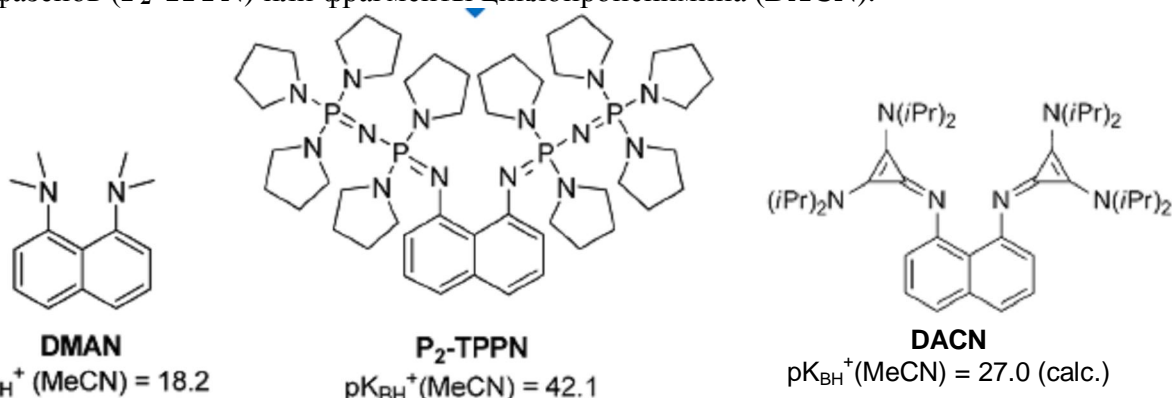
Но откуда берется фтор в минерале и как он сохраняется? Дело в том, что антозонит содержит небольшие количества урана, который вместе с продуктами распада постоянно испускает радиацию в окружающий его минерал. Это вызывает расщепление флюорита на фтор и кальций. Металлический кальций образует кальциевые кластеры, придающие минералу темно-пурпурный цвет, а фтор в виде газа остается в крошечных пустотах, окруженных неактивным флюоритом и от внешней среды, и от кластеров кальция (F_2 не реагирует с CaF_2).

Суперосновный фосфазен депротонирует фтороформ (*Org. Biomol. Chem.*, 2013, 11, 1446–1450). Японские исследователи сообщают о простом методе генерирования весьма неустойчивого трифторметильного аниона (особенно неустойчив в присутствии ионов металлов), который позволяет избежать быстрого его разложения до дифторкарбена. Достижить этого удалось благодаря применению пространственно затрудненного органического супероснования ряда фосфазенов, введенных в лабораторную практику швейцарским химиком Р. Швезингером в 1987 г. (такие основания даже называют основания Швезингера; изображенный на схеме *t*-Bu-P4 по силе сопоставим с гидрид и амид ионами). Таким образом, прямое трифторметилирование карбонильных соединений фтороформом (HCF_3 – побочный продукт при производстве тефлона, дешевый нетоксичный газ, который используется как фреон и производится в количестве 20–25 тыс. т в год) в присутствии основания *t*-Bu-P4 дает трифторметильные производные спиртов с высокими выходами.



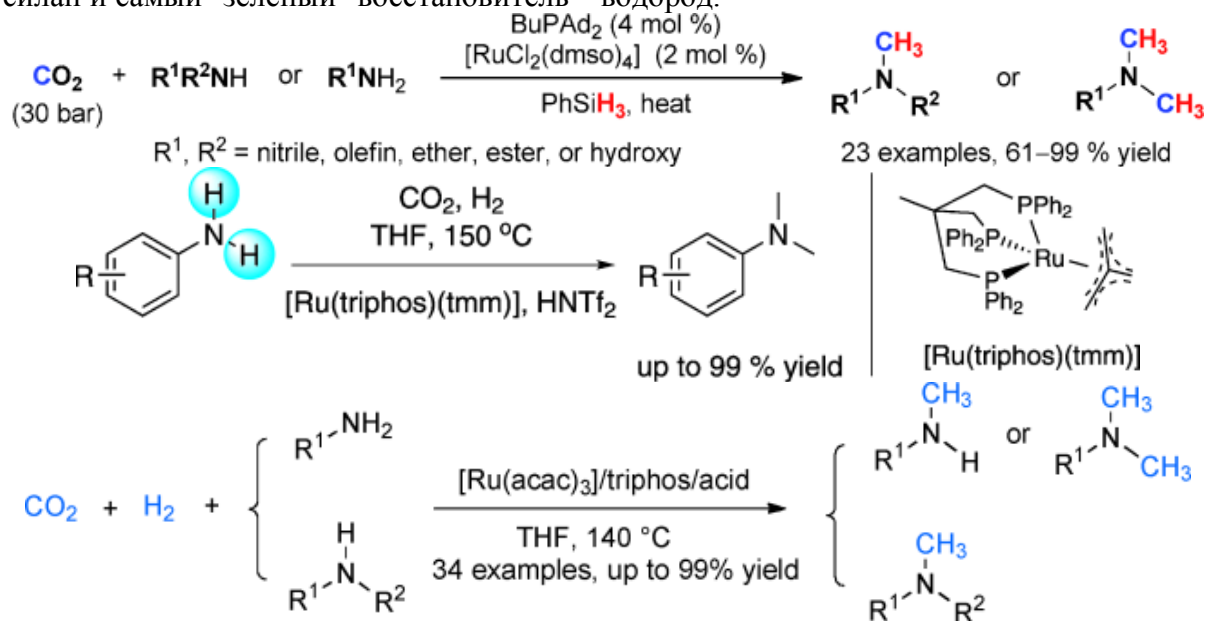
Достижить этого удалось благодаря применению пространственно затрудненного органического супероснования ряда фосфазенов, введенных в лабораторную практику швейцарским химиком Р. Швезингером в 1987 г. (такие основания даже называют основания Швезингера; изображенный на схеме *t*-Bu-P4 по силе сопоставим с гидрид и амид ионами). Таким образом, прямое трифторметилирование карбонильных соединений фтороформом (HCF_3 – побочный продукт при производстве тефлона, дешевый нетоксичный газ, который используется как фреон и производится в количестве 20–25 тыс. т в год) в присутствии основания *t*-Bu-P4 дает трифторметильные производные спиртов с высокими выходами.

"Протонная губка" набирает силу (*J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 17768; *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 1032). Сразу несколько исследовательских групп из Германии и Канады провели в середине 2013 г. успешную модификацию диметиламиногрупп в 1,8-бис(диметиламино)нафталине (известном нам как "протонная губка", сокращенно **DMAN**), получив с выходами 60–80% соединения, содержащие остатки разветвленных фосфазенов (**P₂-TPPN**) или фрагменты циклопропенимина (**DACN**).



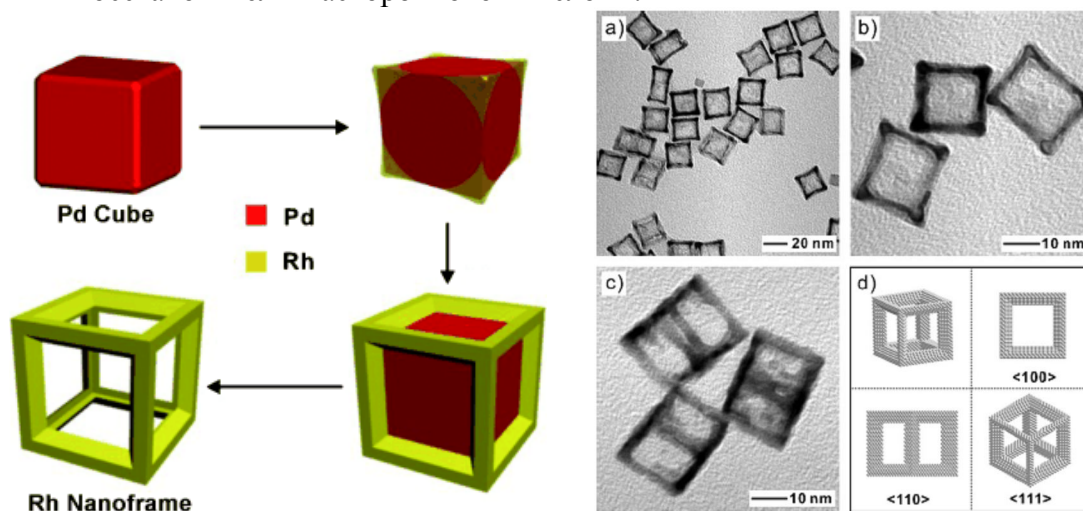
Оба подхода оказались плодотворными и привели к новым супероснованиям нафталинового ряда с величинами pK_{BH^+} большими, чем у родоначальника ряда на 9–24 порядков. Спектральные исследования нейтральных и монопротонированных форм **P₂-TPPN** выявили их низкую кинетическую активность, то есть это соединение ведет себя как настоящая "протонная губка"!

Селективное метилирование аминов с помощью диоксида углерода и водорода (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 9554; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 9568; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 12156). Прошедший год стал прорывным и в отношении использования CO_2 в органическом синтезе как метилирующего агента. Сама реакция, которую удалось разработать в нескольких вариантах немецкими исследователями, есть не что иное как давно известный способ восстановительного алкилирования аминов карбонильными соединениями. Заслуга ученых состоит в том, что в едином каталитическом процессе в роли карбонильного компонента удалось "раскачать" малоактивный, но зато дешевый углекислый газ, а в качестве восстановителя "приручить" фенилсилан и самый "зеленый" восстановитель – водород.



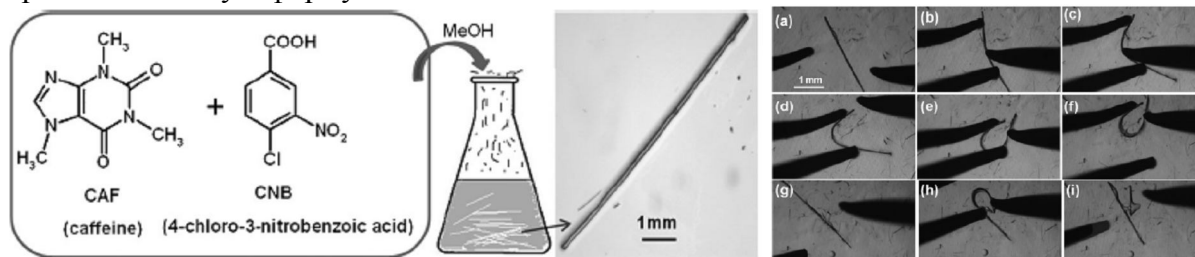
Удивляет и то обстоятельство, что независимые друг от друга исследователи в конечном итоге пришли к одним и тем же ключевым элементам каталитической реакции – переходный металл-катализатор (рутений) и его органическое окружение (лиганд triphos), а также опубликовали свои работы практически одновременно. Замечательное подтверждение английской пословицы: "Great minds think alike!"

Биметаллические нанокристаллы: искусство добавлять и убирать (*Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51, 10266). Корейские материаловеды, работающие в США, нашли способ получать наноразмерные металлические каркасы в форме правильных многогранников из каталитически активных металлов. Этот необычный способ лежит на грани (в прямом и переносном смысле!) науки и искусства (напоминает nanoart) и в общих чертах заключается в следующем. Палладиевые нанокубики со средней длиной ребра 18 нм служат затравкой для роста на их вершинах и ребрах нескольких слоев атомов родия. Процесс образования биметаллических нанокристаллов ведут в строго контролируемых условиях в воде путем дозированного прибавления раствора Na_3RhCl_6 в присутствии восстановителя – аскорбиновой кислоты.



Интересно, что сами кубики из палладия предварительно готовят прямо в этом же растворе из Na_2PdCl_4 в присутствии все той же аскорбиновой кислоты и бромида натрия. Ионы Br^- адсорбируются на гранях Pd-кубиков и не дают в этих местах расти атомам родия. Далее, используя исключительную устойчивость родия к окислительной коррозии, внутренность биметаллического кубика подвергается химическому травлению, и менее благородная начинка (Pd) растворяется, оставляя оболочку-каркас (Rh) нетронутой. Контроль формы, морфологии и структуры металлических частиц очень важен для таких областей, как катализ, электроника, фотоника, хемосенсорика и биомедицина.

Кофеин в дизайне гибких органических материалов (*Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51, 10319). Речь пойдет о гибкости, которую обычно проявляют металлические пружины или слоистые неорганические объекты вроде слюды. Однако в состав нового кристаллического материала входят только органические вещества. Как показали индийские химики, такой материал вполне доступен, и получается он при совместной кристаллизации кофеина и 4-хлор-3-нитробензойной кислоты из метанольного раствора. Игольчатые кристаллы образованы взаимопереплетенной во всех направлениях сетью водородных связей и диполь-дипольных взаимодействий без плоскостей скольжения, оставляя достаточно много места для длинных каналов, заполненных растворителем. Такая структура позволяет многократно изгибать кристаллы с сохранением дальнего порядка без всякого разрушения, а после снятия нагрузки дает кристаллам возможность быстро принять исходную форму!



Подобные эластичные объекты могут найти применение как гибкие одномерные волноводы, ионные каналы, а также в гибкой фотоэлектронике. Заметим, что молекулярные кристаллы обычно хрупкие или мягкие (т.е. раскалываются или подвергаются пластической деформации), но не упругие.

Journal Finder от компании Elsevier (<http://journalfinder.elsevier.com>). Каждый уважающий себя ученый стремится в той или иной форме опубликовать результаты своей работы. Но какой журнал выбрать? В конце 2013 года запущен бесплатный сервис-портал, который так и называется "Искатель Журналов" (Journal Finder). Сервис охватывает журналы крупнейшего научного издательства Elsevier, публикующего ежегодно более 250 000 статей. Любопытная услуга будет полезна начинающим авторам, а также ученым, чья деятельность связана с междисциплинарными исследованиями.

Как работает сервис? Для получения результата требуется ввести название статьи, ее краткий реферат (или ключевые слова) и указать область деятельности (например, сельской хозяйство, общественные науки, математика и т.п.). Далее из полученного списка можно выбрать, например, журналы с самым высоким импакт-фактором или журналы с самым коротким временем опубликования. Конечно, результаты такого поиска носят лишь рекомендательный характер и тем более не гарантируют, что ваша работа будет принята к публикации именно в этом журнале, даже если вы – опытный ученый.

Новости кафедры и факультета

- ✚ Начавшийся в октябре 2013 г. капитальный ремонт химического факультета к концу февраля 2014 г. практически закончен. С учетом современных требований пожарной безопасности переделаны лестничные и межкафедральные переходы, перекрашены стены, появились новые подвесные потолки и система светодиодного освещения, почти во всех помещениях поставлены новые двери. Заканчивается монтаж новой системы противопожарного оповещения. Отремонтированы большие лекционные аудитории 113 и 122, в коридорах кафедр физической химии и химии природных соединений уложена керамическая плитка. Все эти работы были проведены без остановки учебного процесса.
- ✚ 10 февраля 2014 г. после продолжительной болезни скончался легендарный английский, а в последние 34 года американский химик, профессор Алан Р. Катрицкий. Его основные работы связаны с химией гетероциклических соединений. Он автор многих книг и научных открытий. В его лаборатории работало, по крайней мере, пять химиков нашего факультета, включая профессора А.Ф. Пожарского. А всего стажировку под его руководством прошли тысячи исследователей из многих десятков стран. В 2000 году проф. Катрицкий посетил Ростов-на-Дону и наш факультет, выступал с лекциями, был удостоен звания почетного профессора РГУ.
- ✚ 6 февраля аспирант кафедры Александр Тягливый блистательно защитил кандидатскую диссертацию на тему: "Взаимодействие ендинов, ортодиалкинил(гет)аренов и их нитрильных аналогов с N-нуклеофилами" (рук. проф. А.В. Гулевская). В настоящее время новоиспеченный кандидат работает на кафедре аналитической химии нашего факультета в должности ассистента. Пожелаем ему трудовых, научных и семейных успехов!
- ✚ 20 февраля трое студентов нашей кафедры сдали квалификационный экзамен и защитили педагогические дипломы: "Использование игровых методов на уроках химии" (Микшиев В., оценка "отлично"), "Экологический аспект в изучении химии" (Бердыклычева Л., "хорошо"), "Региональный компонент в изучении химии" (Стадников И., "отлично"). Таким образом, в июне с.г. дополнительно к диплому о высшем образовании они получают дипломы о профессиональной переподготовке с присвоением дополнительной квалификации "Преподаватель".

Поздравляем наших любимых Женщин с весенним праздником! Желаем Вам цветущего и весеннего настроения! Оставайтесь такими же красивыми, добрыми и отзывчивыми! Мир Вашему дому! Пусть здоровье не подводит и удача не забывает!

