

Кафедра в 2017 году

Уходящий год был относительно ровным и спокойным. Отчасти работу стало затруднять то обстоятельство, что третий год подряд кафедра не пополняется аспирантами. А они ведь всегда были главной силой в проведении экспериментов и в научном движении вперед. В значительной мере ситуацию исправили много экспериментирующие преподаватели, а также еще остающиеся три аспиранта. За год было послано в печать девять статей, четыре из них опубликованы, остальные приняты к публикации и выйдут в самом начале 2018 года. Из опубликованного надо отметить большой обзор “Бензо[g]индолы”, вышедший в журнале “Успехи химии” - самом рейтинговом из всех российских научных журналов, импакт-фактор которого (IF = 4.1) превзошел недавно средний мировой (IF = 3). Мы освоили два новых журнала: “J. Organometallic Chem.” и недавно созданный “Chemistry Select”, три статьи вышли или уже доступны в электронном виде в старом добром “Tetrahedron”, еще три в русскоязычных “Химия гетероциклических соединений” и “Журнале органической химии”. Из особых достижений я бы выделил работу М. Власенко по трегеровскому основанию на основе протонной губки. Для его исследования Марина ездила на стажировку в Антверпенский университет, где установила, что ее соединение намного превышает по основности и энантиомерной устойчивости все известные основания этого типа. Нет сомнения, что на его основе можно создать новый реагент, например, для разделения хиральных кислот, включая аминокислоты. Другим успехом можно считать разработку А. С. Антоновым весьма эффективной *мета*-функционализации протонной губки. Конец года ознаменовался еще одним важным открытием в области химии пирролов, однако, исследования эти находятся в самом разгаре. Разумеется, успешная работа кафедры, причем и в учебно-воспитательной области, была бы невозможна, если бы мы не подпитывались грантами. В уходящем году их на кафедре было четыре. Заявки еще на два гранта поданы. На днях стало известно, что проект А.В. Гулевской “Гетеро[4]-, [5]- и [6]-гелицены: синтез, структура и свойства” получил поддержку Российского фонда фундаментальных исследований. Из огорчительных моментов надо отметить плачевное состояние наших реактивных складов. Летом не по нашей вине они заливались дождями, и теперь требуется серьезная работа по приведению их в порядок.

В канун Наступающего 2018 года поздравляю всех сотрудников и аспирантов кафедры, а также специализирующихся у нас студентов с Новым годом! Желаю счастья в личной жизни, творческих успехов и не забывайте заботиться о своем здоровье!

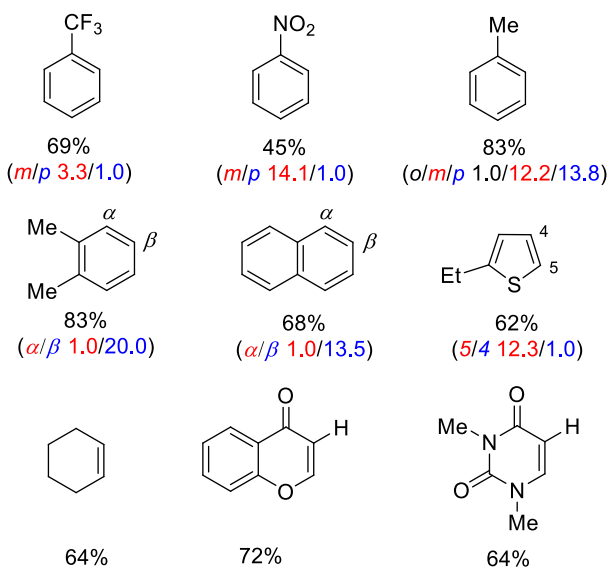
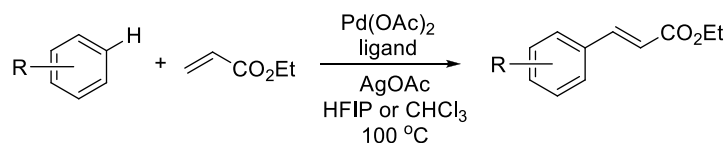
Зав. кафедрой орг. химии, профессор А. Ф. Пожарский



C-H Функционализация аренов: лиганд-ускоритель

Большинство органических соединений содержит C-H связи и их прямая функционализация – важнейшая проблема органической химии. Катализ комплексами переходных металлов, которые при определенных условиях способны разрушать C-H связь, - позволяет в ряде случаев решить эту проблему и является предметом интенсивных исследований. Однако есть еще одна немаловажная задача – селективное замещение одного из водородов в соединении, содержащем несколько различных C-H связей. Например, в отличие от гетероароматических соединений, где гетероатом существенно влияет на циклические атомы углерода, делая C-H связи существенно различными, прямая и селективная C-H функционализация карбоароматических соединений затруднена. Один из путей решения этой проблемы – использование так называемых направляющих групп: химическая группа действует как крючок, захватывая катализатор и направляя его к специфической C-H связи. У этого подхода есть существенный недостаток – направляющую группу необходимо сначала ввести в молекулу, а по проведении функционализации удалить. Это сильно понижает общую эффективность процесса. Более привлекательным и “зеленым” подходом является C-H функционализация без направляющих групп, но, к сожалению, она трудно достижима и публикаций на эту тему мало.

Недавно группа американских химиков сообщила о том, что 3,5-бис(трифторметил)пиридин-2(1*H*)-он (лиганд **L**) существенно ускоряет и делает более эффективной катализируемую ацетатом палладия реакцию C-H олефинирования аренов (схема 1). В отсутствие лиганда **L** выход продуктов не превышал 18%, а в его присутствии выходы колебались от 43 до 88%. Более того, почти во всех случаях достигалась довольно высокая позиционная селективность. Некоторые примеры приведены ниже.



Other electrophiles: R = CO₂H, C(O)NH₂, CH=O, CN, Ar, S(O)₂R, P(O)(OEt)₂

Схема 1

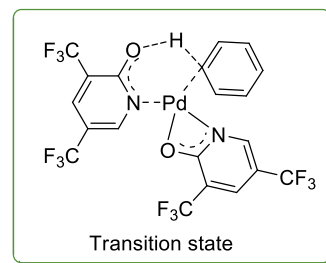


Рис. 1

Исследования и квантово-химические расчеты, проведенные авторами показали, что лиганд **L** не только ускоряет реакцию в три раза, но и предотвращает разложение катализатора, образуя с палладием более устойчивый комплекс. Это очень важно, учитывая высокую температуру реакции. В ходе реакции палладий координирует два пиридиновых лиганда. Один из них является бидентатным, а

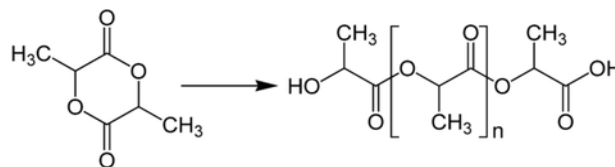
второй связывается с палладием только за счет атома азота и служит внутренним основанием, разрушая связь C-H черезconcertный механизм металлирования-депротонирования (рис.1). В реакцию были введены как электроноизбыточные, так и

электронодефицитные арены и гетарены, а также некоторые природные и лекарственные вещества. Интересно, что в отличие от классической реакции Фриделя-Крафтса, олефинирование нафталина в вышеописанных условиях протекало почти исключительно по β -положению. Авторы объяснили это существенным увеличением стерического фактора.

(По материалам P. Wang et al. *Nature*, 2017, 551, 489-494)

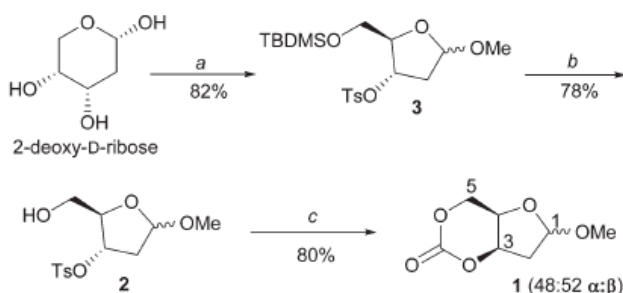
Биоразлагаемый полимер из дезоксирибозы и CO_2

Полимеры зарекомендовали себя как удобный конструкционный материал - легкий, прочный и долговечный. Сейчас они используются практически везде - от пищевой упаковки до корпусов автомобилей. Однако с запуском в 1909 году промышленного производства первого синтетического полимера - бакелита началось и загрязнение окружающей среды. Ведь в живой природе почти нет механизмов, способных разрушать отходы синтетических полимеров. Например, для полного разрушения полимеров, наиболее часто засоряющих экологические системы, - полиэтилена, идущего на производство пакетов, и полиэтилентерефталата, из которого делают пластиковые бутылки, - может потребоваться до четырех сотен лет. Поэтому в последнее время всё больше внимания уделяется разработке методов синтеза биоразлагаемых полимерных материалов, желательных из возобновляемых источников. Наиболее известный из таких материалов - *полимолочная кислота (полилактид)*, ее можно использовать вместо полиэтилена для изготовления пищевой пленки или пакетов.

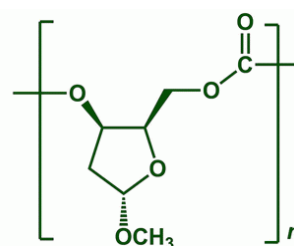


В начале 2010-х годов появились первые сообщения о синтезе поликарбонатов из сахаров, и полученные поликарбонаты оказались биоразлагаемыми. Однако метод синтеза безопаснее не стал: углеводные карбонаты получали взаимодействием углеводов и фосгена COCl_2 (см. W. Zhu et al., DOI: 10.1002/pi.3043), а фосген, хотя и используется в различных областях химического синтеза, печально известен как боевое отравляющее вещество удушающего действия, применявшееся во время Первой мировой войны.

Британские химики нашли способ получения углеводных поликарбонатов, позволяющий заменить токсичный фосген (хлорангидрид угольной кислоты) на менее опасный углекислый газ (ангидрид угольной кислоты). Суть разработанного метода следующая. На первом этапе находящийся в растворе моносахарид при комнатной температуре взаимодействует с пропускаемым через этот раствор углекислым газом, образуя циклический карбонат (сложный эфир моносахарида и угольной кислоты) (схема 1). Последний служит мономером для синтеза *поликарбоната* путем реакции полимеризации с размыканием цикла.



Scheme 1 Synthesis of 6-membered *cis*-cyclic carbonate **1** from 2-deoxy-D-ribose: a: (i) MeOH, HCl, 0.5 h (ii) TBDMSCl, pyridine, cat. DMAP, 2 h (iii) TsCl, 12 h; b: 1 wt% I_2 in MeOH, reflux, 4 h; c: DBU, CO_2 , MeCN, 0° to rt, 24 h.



Поликарбонат

Новый полимер прозрачен, отличается высокой прочностью, обладает стойкостью к механическим контактным повреждениям. Основное отличие его от поликарбонатов, полученных на основе бисфенола А, заключается в том, что воздействие ферментов, выделяемых почвенными бактериями, разрушает его до исходных соединений - моносахарида и неорганических солей угольной кислоты - карбонатов. Карбонаты аккумулируются в почве и потом либо формируют известняк, либо с грунтовыми водами стекают в Мировой океан. Моносахариды используются почвенными организмами.

Поликарбонат в перспективе может использоваться при изготовлении контейнеров для пищи или бутылочек для детского питания. А биологическая совместимость этого пластика может найти применение в хирургии или регенерационной медицине, где из него можно будет делать шовный материал, имплантаты или даже шаблоны для выращивания тканей или органов, предназначенных для трансплантации. Отработав протокол синтеза углеводного поликарбоната на *D*-дезоксирибозе (тиминозе) - углеводе, остаток которого входит в состав ДНК, - британские специалисты по высокомолекулярным соединениям планируют опробовать его на других углеводах - рибозе и маннозе.



Они заявляют, что после столетия, в течение которого органический синтез развивался, отталкиваясь от идеи преобразования продуктов нефтепереработки, пора вернуть в синтез вещества, получаемые из возобновляемых источников, те же углеводы, выделяемые из природного сырья. Полимеры, полученные из такого сырья, будут относиться к синтетическим. Однако их строительные блоки, взятые из живой природы, будут облегчать их биоразлагаемость, и пакет из такого полимера, попав в окружающую среду, распадется за один-два года, а не за сотни лет, как полиэтиленовый.

(По материалам: G. L. Gregory et al. *Polymer Chemistry*, **2017**, 8, 2093-2104, а также https://elementy.ru/novosti_nauki/t/5271957/Arkadiy_Kuramshin)

Новости кафедры и факультета

- ✚ Избран новый состав Ученого совета Южного федерального университета. Наш факультет в нем будут представлять декан Е.А. Распопова (по должности) и профессор И.Н. Щербаков, избранный конференцией трудового коллектива факультета.
- ✚ В “Органикуме” мы традиционно перечисляем студентов 4 курса, пополнивших в 2017 году наш дружный коллектив: Тонкоглазова Даша, Гучунов Андрей, Башкаева Настя, Мартынова Настя, Колупаева Катя, Бардаков Виктор. Кстати, недавно вышла статья, в которой Витя Бардаков является одним из соавторов: A. S. Antonov, V. G. Bardakov, A. F. Pozharskii, M. A. Vovk, A. D. Misharev. *J. Organometallic Chem.* **2018**, 855, 18-25. Журнал имеет достаточно высокий импакт-фактор 2.08. Пожелаем и всем остальным студентам успехов в научной работе !
- ✚ Проект проф. А.В. Гулевской “Гетеро[4]-, [5]- и [6]-гелицены: синтез, структура и свойства” получил поддержку Российского фонда фундаментальных исследований.
- ✚ Недавно проф. А.Ф. Пожарский принял участие в ежегодном заседании Экспертного совета Российского фонда фундаментальных исследований. Приятной новостью стало то, что по решению Правительства и Госдумы РФ финансирование РФФИ в 2018 году увеличится вдвое.

