

Памяти Веры Алексеевны Анисимовой



27 июня 2019 г. после тяжелой и продолжительной болезни скончалась Вера Алексеевна Анисимова – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник НИИФОХ. В 1961 году она окончила химический факультет Ростовского государственного университета, выполнив на нашей кафедре дипломную работу по химии фурана под руководством доцента Зинаиды Николаевны Назаровой. Я был близко знаком с Верой Алексеевной, поскольку был ее однокурсником: вместе проходили практикумы, семинары, слушали лекции и в одной лаборатории на третьем этаже кирпичного здания на ул. Пушкинской выполняли дипломную работу. Кстати, вместе с другими студентами мы и воздвигли это здание буквально за 2–3 года в 1957–1960 гг.

Вера Алексеевна прожила тяжелую жизнь. Она была счастлива в выборе профессии, была непревзойденным синтетиком, исключительно трудолюбивым, аккуратным и требовательным. Однако ее личная жизнь сложилась трагически. Ее отец погиб на фронтах Великой Отечественной войны, и она воспитывалась кем-то из родственников. Одной из первых на курсе она вышла замуж еще студенткой, как говорили, под давлением матери. Родившийся в этом браке ее единственный сын стал археологом и в возрасте 18 лет трагически погиб в экспедиции, разбившись на машине. Еще задолго до этого распался и ее брак с мужем. Мать Веры Алексеевны работала стеклодувом на химфаке, а старшая сестра в библиотеке РГУ, в отделе иностранной литературы, который мы все, включая ректора Юрия Андреевича Жданова, посещали едва ли не ежедневно. По окончании РГУ Вера Алексеевна устроилась на работу на фабрику клавишных инструментов, располагавшуюся где-то вблизи завода «Красный Аксай». В те годы фортепиано с маркой «Ростов-Дон» можно было встретить во многих магазинах культтоваров (забытый ныне термин). Впрочем, они не пользовались популярностью.

В отличие от В.А. я по рекомендации Ученого Совета поступил в аспирантуру и выполнял диссертацию под руководством заведующего кафедрой профессора А.М. Симонова непосредственно в его маленьком кабинете. Аспирантура на кафедре быстро разрасталась, появилась лаборатория микроанализа, два УФ спектрометра, словом научная жизнь была ключом. Андрею Михайловичу понадобился помощник – научный лаборант, который мог бы ставить эксперименты по проверке новых идей, выполнять большой объем текущей работы: проверять опыты и точки плавления аспирантов, очищать вещества, получаемые самим шефом и т.д. Как-то А.М. спросил: нет ли у меня кандидатуры на эту должность. Я сразу предложил ему Веру Алексеевну, и вскоре она стала работать в той же лаборатории, что и я. Андрей Михайлович был в восторге от профессиональных и творческих качеств Веры. Вместе с ней и на первых порах с видным московским имидазолщиком профессором П.М. Кочергиным они осуществили синтез имидазо[1,2-*a*]бензимидазолов и стали активно развивать это направление, особенно по линии биологической активности. Для этого были установлены тесные контакты с фармакологами Москвы, Волгограда, Донецка, Ростова. Результаты превзошли все ожидания. Синтезированные Верой и теперь уже ее собственными учениками вещества проявили сердечно-сосудистую, адаптогенную,

антигликемическую и многие другие виды активности. Вера Алексеевна стала соавтором множества патентов и статей.

В начале 1970-х годов был организован НИИФОХ и Андрей Михайлович возглавил в нем отдел гетероциклических соединений. В него перешла работать и Вера Алексеевна вместе со многими другими учениками Андрея Михайловича. Уже в 1990-е годы по инициативе директора НИИФОХ Владимира Исааковича Минкина для исследования биологической активности имидазо[1,2-*a*]бензимидазолов были налажены контакты с фармакологами ряда западных стран. В частности, для координации совместной работы во Францию несколько раз выезжала и Вера Алексеевна.

Работая в университете уже более 60 лет и зная практически всю его химическую школу, могу с уверенностью утверждать, что Вера Алексеевна была одним из самых ярких ее представителей. Лишь по причине большой скромности и нежелания терять время на сопутствующие защитам тяготы, она не стала доктором наук. Мне посчастливилось стать соавтором нескольких статей Веры Алексеевны. Одним из главных итогов нашего сотрудничества стала книга «Практические работы по химии гетероциклов» (Изд-во РГУ, 1988 г.). Помню, с каким восхищением я читал все написанные ею методики. Они не требовали никакой правки.

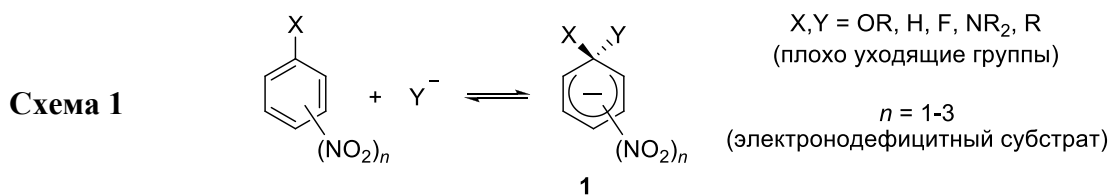
Безусловно, кончина Веры Алексеевны – тяжелая и невозполнимая утрата для ростовской школы химиков-органиков. Светлая память о ней сохранится у всех, кто имел удовольствие сотрудничать и просто встречаться и общаться с ней.

Проф. А.Ф. Пожарский

Еще раз о механизме $S_N2 Ar$

Нуклеофильное ароматическое замещение ($S_N Ar$) – один из типов реакций, наиболее широко применяемых в органической химии, в целом, и фармацевтической химии, в частности. Знание механизма реакции – предмет не только фундаментальной, но и практической важности, когда речь идет о стереоспецифичности процесса, чувствительности к эффектам среды, распределению продуктов реакции.

Выделение и описание продуктов нуклеофильного присоединения к ароматическому ядру, так называемых комплексов Мейзенгеймера **1**, привело к широко распространенному мнению о том, что $S_N Ar$ реакции протекают по двухстадийному механизму присоединения – отщепления.



Однако все зафиксированные комплексы Мейзенгеймера содержат одновременно сильные электрооакцепторные заместители (например, NO_2), стабилизирующие этот σ -комплекс, и плохие уходящие группы, например, фторид-ион, что затрудняет элиминирование.

В последние годы стало появляться все больше сообщений о том, нуклеофильное замещение при sp^2 углероде в винилгалогенидах и в реакциях переноса ацильных, фосфорильных и арилсульфогрупп протекает по согласованному (концертному) механизму. Приняв это во внимание, ученые из Гарвардского университета (США) рассмотрели три различных случая нуклеофильного замещения в ароматическом кольце (схема 2) и возможность образования комплексов Мейзенгеймера в этих

реакциях: 1) комплекс Мейзенгеймера **A** стабилизирован нитрогруппами (сильными электроноакцепторами) и содержит плохие уходящие группы (фторид и метоксид), что также стабилизирует этот комплекс; 2) комплекс Мейзенгеймера **B** слабо стабилизирован кольцевой азагруппой и сложноэфирной группой и содержит хорошую уходящую группу (бромид), что дестабилизирует комплекс **B**; 3) комплекс Мейзенгеймера **C** стабилизирован сильными электроноакцепторами (две NO₂ группы), но содержит дестабилизирующую хорошую уходящую группу (хлорид) [E.E. Kwan, Y. Zeng, H. A. Besser, E.N. Jacobsen. *Nature Chemistry*, 2018, 10, 917-923].

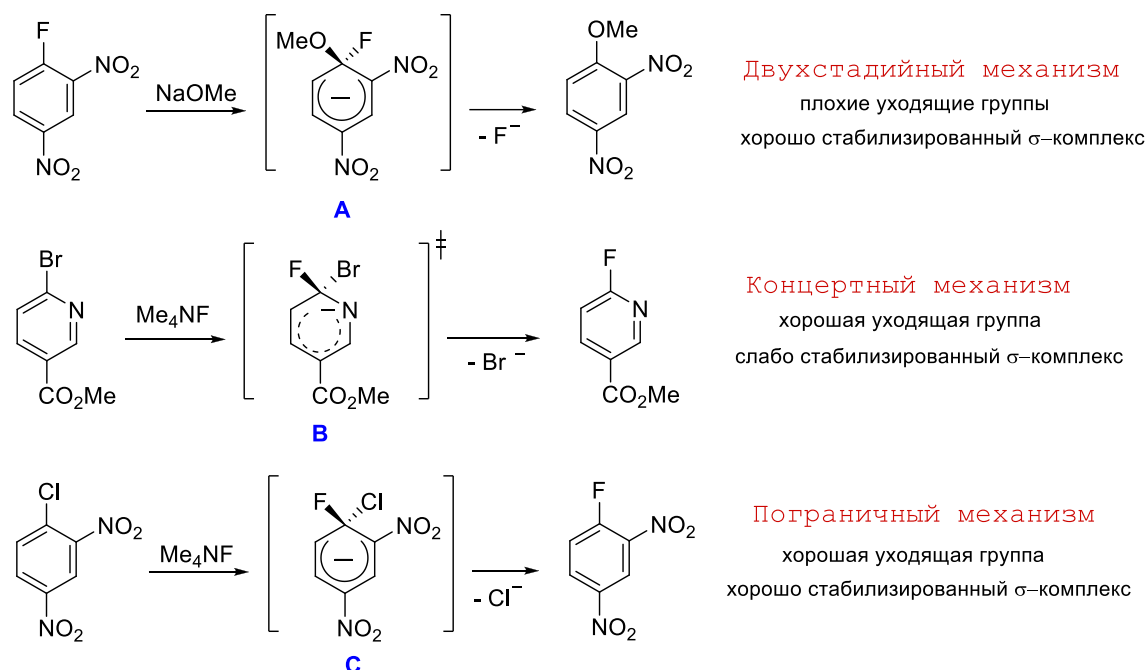


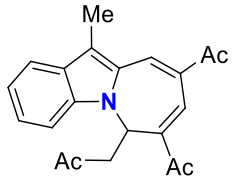
Схема 2

На основании данных исследований ¹²C/¹³C кинетического изотопного эффекта и компьютерного анализа ученые пришли к следующим выводам:

- 1) σ -комплекс **A**, действительно, служит интермедиатом превращения. Реакция протекает по двухстадийному механизму, при этом лимитирующей является стадия отщепления уходящей группы;
- 2) замещение брома в пиридиновом субстрате – согласованный процесс, в котором образование связи C-F (за счет донирования неподеленной электронной пары фторид-иона на C=N π^* орбиталь) происходит одновременно с разрывлением связи C-Br (за счет донирования электронной пары азота на C-Br σ^* орбиталь). Структура **B** не является минимумом на кривой потенциальной энергии, а представляет собой переходное состояние. Этот тип механизма реализуется в пиридинах, пиразинах, пиримидинах, содержащих хорошие уходящие группы;
- 3) замещение хлора на фтор в динитрохлорбензоле - пограничный случай. С одной стороны, нитрогруппы стабилизируют комплекс Мейзенгеймера **C**, с другой стороны, хорошая уходящая группа (хлорид) его дестабилизирует. В этом случае механизм реакции можно рассматривать либо как концертный с долгоживущим переходным состоянием, либо как постадийный с короткоживущим интермедиатом.

Проф. А.В. Гулевская

-• Новости по порядку •-

- ✚ С 29 марта 2019 г. заведующей кафедрой общей и неорганической химии стала доц. Инна Викторовна Лисневская, сменившая проф. Т.Г. Лупейко, который занимал этот пост последние 36 лет.
 - ✚ Если продолжать в том же ключе, то аналогичная кадровая перестановка произошла и на нашей кафедре. С 27 апреля должность заведующего занимает проф. Анна Васильевна Гулевская вместо проф. А.Ф. Пожарского, руководившего кафедрой 38 лет.
 - ✚ 1 апреля кафедру покинул м.н.с. к.х.н. В.Ю. Микшиев, перешедший работать постдоком на кафедру физической органической химии СПбГУ.
 - ✚ В конце мая была расформирована кафедры химии (зав. каф. проф. И.Е. Уфлянд); сотрудники кафедры влились в состав кафедры аналитической химии.
 - ✚ 6 июня в Кембриджской базе структурных данных опубликована миллионная (!) структура (см. рис.). Столь важное событие в структурной химии даже стало поводом для смены логотипа компании. Строение юбилейной гетероциклической молекулы с каркасом азепиноиндола определено методом монокристаллической дифракции и опубликовано в *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 9175. Вклад нашей кафедры в эту базу более 200 структур.
- 
- ✚ 14 июня в диссертационном совете Д 212.208.14 состоялась защита диссертации Стариковой Алёны Андреевны на тему «Квантово-химическое моделирование спиновых переходов и обменных взаимодействий в комплексах металлов с редокс-активными лигандами», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. Выпускница кафедры химии природных и высокомолекулярных соединений 2011 г., работает с 2016 г. в должности старшего научного сотрудника НИИ ФОХ ЮФУ, 1989 года рождения. С более чем 70 публикациями и индексом Хирша = 10, Алёна Андреевна, таким образом, стала самым молодым доктором наук в истории университета.
 - ✚ 14–18 июня состоялись защиты выпускных работ студентов-специалистов (В.Г. Бардаков, А.К. Башкаева, А.С. Гучунов, Е.В. Колупаева, А.Р. Мартынова, Д.И. Тонкоглазова) и бакалавров (О.С. Булгакова, В.Р. Даниленко, Е.В. Сизова, Д.Ю. Смоляк, Н.Ю. Турищева). Все выпускники получили оценку "отлично", а Е.В. Сизова – "хорошо". Работы Виктора Бардакова (рук. А.Ф. Пожарский), Анастасии Башкаевой (рук. О.В. Дябло) и Дарьи Тонкоглазовой (рук. А.В. Гулевская) отмечены как лучшие.
 - ✚ 27 июня прошёл конкурсный отбор на должности среди сотрудников химического факультета. По нашей кафедре победу одержали к.х.н. М.П. Власенко (избрана на должность старшего преподавателя; помимо учебной нагрузки будет отвечать за ИК- и УФ-приборный парк кафедры) и к.х.н. Ю.И. Нелина-Немцева (преподаватель; учебно-методическая работа, планирование и распределение нагрузки преподавателей кафедры). А вот ст. преп. Н.В. Висторобский конкурс не прошел и ему придется сделать вынужденный перерыв в учебной работе на 1 год, ведь важный критерий отбора – вовлеченность в научно-исследовательскую работу.
 - ✚ С 1 июля прекратил работу совет по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.208.14 (работал с апреля 2012 г. и принимал к защите диссертации по специальностям 02.00.03 – органическая химия, 02.00.04 – физическая химия). Судьба нового совета пока остается под вопросом.
 - ✚ С начала года кафедра опубликовала уже три статьи высшей пробы в журналах *J. Org. Chem.* (IF = 4.745), *Org. Lett.* (IF = 6.555) и впервые в журнале *New J. Chem.* (IF = 3.069). Еще две работы в журналах *Eur. J. Org. Chem.* (IF = 3.029) и *Org. Biomol. Chem.* (IF = 3.490) находятся в печати.
 - ✚ 20 августа исполняется 100 лет со дня рождения Ю.А. Жданова. В этой связи на ученом совете химического факультета запланировано торжественное собрание.



Органикум 211