



Кафедра в 2022 году

Моя статья в прошлом новогоднем Органикуме начиналась так: “2021 Год прошел под знаком пандемии, болезней сотрудников и студентов, вакцинации и ревакцинации. Если в 2020 году еще оставалась надежда, что это ненадолго, то в уходящем году эта надежда растаяла и света в конце тоннеля, по-прежнему, не видно.” Но пандемия угасла. И как тут не вспомнить царя Соломона: “Все проходит. И это тоже пройдет”. Не знаю, что тяжелее – пандемия или нынешняя ситуация с СВО и санкциями. Закрыт доступ к базам Scopus, Reaxys и SciFinder, частично оплаченные в апреле импортные реактивы до сих пор не получены. Растворители российского производства сильно подорожали и были закуплены лишь в небольшом количестве. Страшно подумать о том, как мы будем обеспечивать реактивами и посудой общий практикум, я не говорю уже о научных исследованиях. Но “Утешаю себя мудростью Соломонова перстня”, как говорила Марина Цветаева.

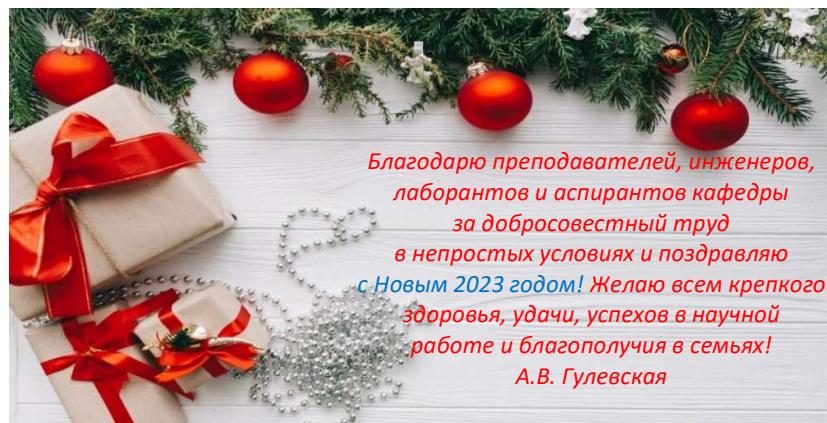
В нынешнем учебном году мы почувствовали все прелести увеличения набора студентов. В результате уже в этом семестре лабораторный практикум занимал четыре дня, а в следующем семестре впервые будет проводиться практикум еще и для химиков-технологов (правда, более короткий). Как и в прошлом году, нагрузка на преподавателей кафедры превысила все допустимые нормы несмотря на то, что штат кафедры увеличился – на должность ассистента по конкурсу зачислен Андрей Владимирович Марченко, завершивший в конце сентября обучение в аспирантуре. Двое аспирантов кафедры (Е.В. Колупаева и Е.А. Ермоленко проводят занятия в практикуме на условиях почасовой оплаты. Нагрузка, соответственно, возросла и у лаборантов. Большое спасибо С.Э. Ковалевой, Е.В. Бушуевой и О.В. Виноградовой за то, что они, по-прежнему, идеально выполняют свои обязанности. Благодарю Н.Г. Трегуб, которая готовит прекрасные демонстрации для лекций общего курса органической химии и выполняет обязанности инженера по технике безопасности. Хочется особо поблагодарить Веру Александровну Тарасову, которая держит хозяйство кафедры в идеальном порядке, не давая нам разгильдяям расслабиться, и которая отметила в сентябре свое 80-летие! Кстати, юбиляров было еще двое – свое 55-летие отметили Елена Владимировна Бушуева и Ольга Валерьевна Дябло. Спасибо Марине Павловне Власенко, которая успевает не только преподавать и проводить исследования в рамках гранта РНФ, но и занимается закупками реактивов для кафедры.

В научном плане 2022 год был очень удачным. Кафедра опубликовала 5 статей и две приняты к печати, все в журналах 1-2 квартли с импакт-фактором от 3.890 до 7.460 (*Успехи химии*, *Adv. Synth. Catal.*, *J. Org. Chem.*, *Org. Biomol. Chem.*, *New J. Chem.*). **Средний импакт-фактор составил 5.036! И это рекорд кафедры!** Направлены в печать еще три статьи, одна из них уже принята к печати. И это несмотря на работу вопреки, а не благодаря (имею в виду отсутствие в университете необходимой приборной базы и свободного доступа к имеющемуся оборудованию). В текущем году исследования проводились в рамках двух проектов РФФИ и одного проекта РНФ под руководством А.Ф. Пожарского. В июне были направлены две новые заявки на гранты РНФ, обе были одобрены и получат финансирование в 2023 году (рук. В.А. Озерянский и А.В. Гулевская). В рамках университетской программы “Приоритет-2030” в конце прошлого года был одобрен грант “Аспирант-Руководитель” аспирантке Дарье Тонкоглазовой и проф. А.В. Гулевской и успешно завершен в этом году.

По традиции отмечаем успехи нашей молодежи. В сентябре аспирант кафедры С. В. Цыбулин под руководством проф. А.Ф. Пожарского защитил в срок кандидатскую диссертацию “Олиго(арилен-этенилены) и 1,4-диарил-1,3-бутадиины на основе “протонной губки”: синтез и свойства”. Свою карьеру исследователя Семен продолжает в Санкт-Петербургском государственном университете. Аспирантка Дарья Тонкоглазова (рук. А.В. Гулевская) получила стипендию Фулбраита и отправилась на 9-месячную стажировку в Университет штата Флорида (США) в группу проф. И.В. Алабугина. Аспирантка 3 года обучения Екатерина Колупаева (рук. В.А. Озерянский) досрочно подготовила кандидатскую диссертацию “Синтез и свойства новых типов двойных и гетероциклических “протонных губок”” и представила ее в диссертационный совет. Защита состоится в начале февраля 2023 года. Подготовил и в ближайшее время представит в

диссертационный совет кандидатскую диссертацию на тему “Моно- и диарилпроизводные протонной губки: синтез и свойства” Евгений Ермоленко.

В заключении, от имени всех сотрудников кафедры поздравляю профессора А.Ф. Пожарского, награжденного медалью Министерства науки и высшего образования РФ “За вклад в реализацию государственной политики в области образования”.



Нобелевская премия по химии - 2022

5 октября 2022 г. Шведская королевская академия наук приняла решение присудить Нобелевскую премию по химии 2022 г. Кэролайн Бертоцци (Стэнфордский университет, США), Мортену Мелдалу (Копенгагенский университет, Дания) и Барри Шарплессу (Scripps Research, США) “за разработку клик-химии и биоортогональной химии”. Барри Шарплесс и Мортен Мелдал заложили основу так называемой клик-химии, в которой молекулярные строительные блоки быстро и эффективно соединяются друг с другом (словно “по щелчу”). В переводе с английского click – щелчок, застежка. Кэролин Бертоцци вывела клик-химию на новый уровень, начав использовать ее в живых организмах.



Барри Шарплесс получил Нобелевскую премию по химии во второй раз. Первую премию в 2001 году он разделил с Рёдзи Ноёри и Уильямом Ноулзом “за исследования, используемые в фармацевтической промышленности”. Примерно в 2000 году Шарплесс предложил концепцию клик-химии. Клик-химия – это не конкретная реакция, это концепция, под которую подходит ряд химических превращений, открытых еще до появления такого понятия. Допустим у нас есть два разных полимера (рис. 1).

Если к каждому из них присоединить активные функциональные группировки, способные взаимодействовать друг с другом быстро,不可逆地 и без нежелательных побочных продуктов, то это создает возможность связывания двух полимеров в единую новую молекулу. Простота этой реакции сравнима со сборкой конструктора Lego.

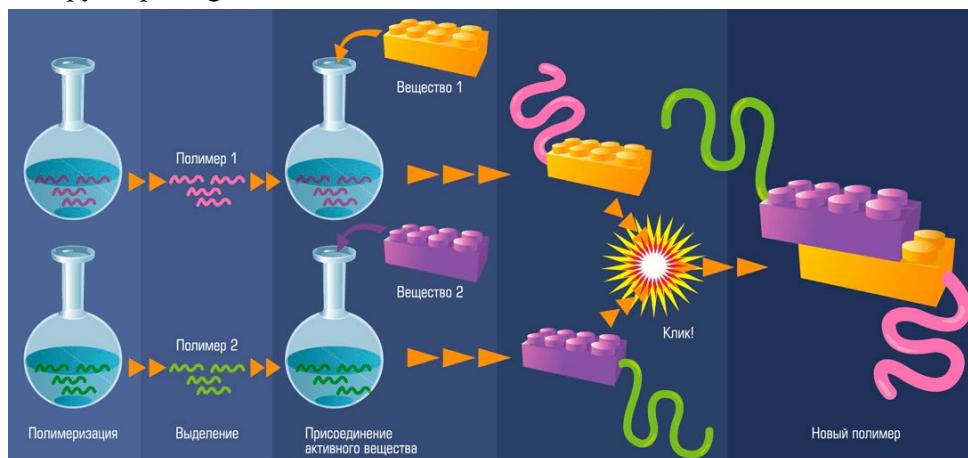


Рис. 1.
Модель
клик-
химической
реакции

Набор клик-реакций ограничен. Мортен Мелдал и Барри Шарплесс независимо друг от друга представили то, что сейчас является жемчужиной клик-химии - катализируемое медью азид-алкиновое циклоприсоединение, приводящее к образованию триазола.



Мортен Мелдал

Некатализитическое взаимодействие азидов с терминальными и внутренними алкинами было известно и ранее под названием реакции Хьюсгена и представляло собой типичное 1,3-диполярное циклоприсоединение с синхронным или частично асинхронным механизмом [Huisgen, R. (1961). "Centenary Lecture - 1,3-Dipolar Cycloadditions". Proceedings of the Chemical Society of London: 357. doi:[10.1039/PS9610000357](https://doi.org/10.1039/PS9610000357)]. К сожалению, круг диполярофилов и диполей, эффективно взаимодействующих в этой реакции, был довольно ограничен (вспомните теорию реакций циклоприсоединения).

Благодаря медному катализу реакция получила несколько преимуществ, позволивших применять ее в различных биотехнологических приложениях. Этими преимуществами являются: 1) высокая скорость протекания (катализическая реакция протекает приблизительно в 107 раз быстрее по сравнению с некатализитической, что позволяет проводить ее при температурах, близких к комнатной); 2) слабое влияние заместителей при азидной и алкиновой группах на протекание реакции; 3) широкий спектр подходящих растворителей (включая воду и водно-органические смеси). Катализитическая реакция стала известна под аббревиатурой CuAAC (Cu-catalyzed azide-alkyne cycloaddition - катализируемое медью азид-алкиновое циклоприсоединение). Естественно, механизм этой реакции отличается от механизма взаимодействия по Хьюсгену (рис. 2).

Можно выбрать место в молекуле, на которое азид или алкин будет крепиться, а далее азид и алкин быстро ("по щелчу") реагируют друг с другом, соединяя две исходные молекулы через триазолильный цикл (рис. 3). Эта элегантная и эффективная химическая реакция в настоящее время широко используется в повседневной практике химиков-синтетиков, в том числе при разработке фармацевтических препаратов.

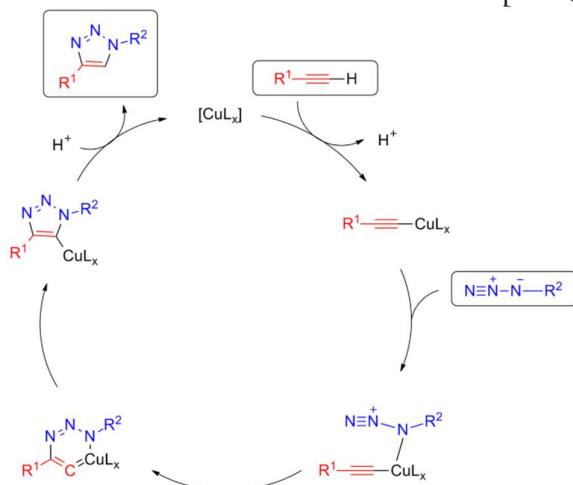


Рис. 2. Механизм CuAAC реакции

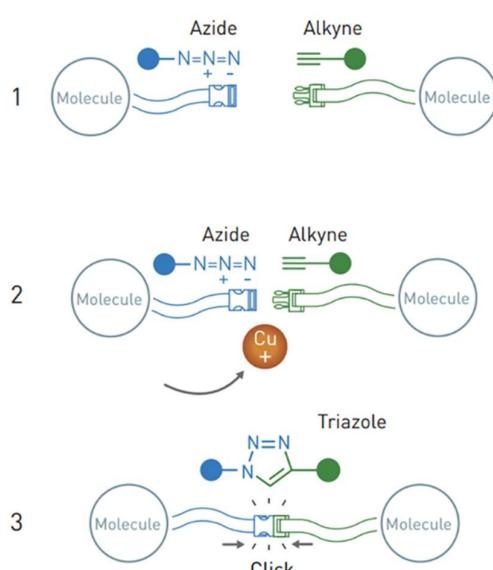
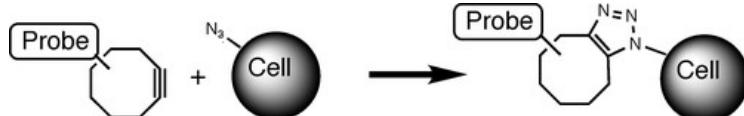


Рис. 3. Сшивание двух молекул "по щелчу"



Каролин Бертоцци (восьмая женщина, получившая Нобелевскую премию по химии) первая применила клик-химию внутри живых организмов. В начале 1990-х она собиралась картировать гликан (полисахарид), привлекающий иммунные клетки к лимфатическим узлам. Ей нужно было найти такую химическую реакцию, которая бы не нарушила естественных химических превращений внутри клетки и прореагировала только с тем соединением, которое она искала.

К. Бертоцци вводила в клетку модифицированный сахар с азидом на конце. Он взаимодействовал с гликаном, а их уже поджидал алкин с флуоресцентной меткой: щелк! - и искомый гликан светится:



К. Бертоцци не использовала медь в качестве катализатора, потому что медь токсична для клеток, а вместо этого применила кольцевой, следовательно стерически напряженный и реакционноспособный, алкин. Эта реакция была опубликована в 2004 году [N. J. Agard, J. A. Prescher, C. R. Bertozzi. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15046–15047]. Так была решена проблема картирования гликанов. А годом ранее К. Бертоцци предложила термин “биоортогональные реакции” для описания химических реакций, которые способны протекать внутри живых систем, не мешая естественным биохимическим процессам. Ее лаборатория изучает гликобиологию в связи с онкологическими заболеваниями, воспалениями и бактериальными инфекциями, и использует полученные данные для разработки диагностических и терапевтических подходов. Исследования связи онкологий и гликанов показали, что гликаны могут препятствовать иммунным клеткам распознавать опухоль. Каролин и ее коллеги присоединили к гликан-специфическим антителам ферменты, расщепляющие гликаны на поверхности опухолевых клеток, чтобы сделать их “видимыми” для иммунитета. Сейчас эта технология проходит клинические испытания. К. Бертоцци говорит, что ее целью всегда было найти своим исследованиям применение для улучшения здоровья человека.

По материалам:

<https://www.nobelprize.org/uploads/2022/10/popular-chemistryprize2022.pdf>

<https://biomolecula.ru/articles/klik-i-gotovo-ukroshchenie-stroptivykh-biomolekul>

Новости кафедры, факультета

📘 В издательстве Wiley недавно вышла книга: M. Solà, A. I. Boldyrev, M. K. Cyrański, T. M. Krygowski, G. Merino. *Aromaticity and Antiaromaticity: Concepts and Applications*. © 2023 John Wiley & Sons, Ltd. Print ISBN:9781119085898 / Online ISBN:9781119085928 / DOI:10.1002/9781119085928. Одна из глав этой книги посвящена описанию индексов ароматичности: 5 Descriptors of Aromaticity: Geometric Criteria. В главе имеется раздел под названием: **5.9 Pozharskii Criterion of Aromaticity, ΔN (1985) and Bond Alteration Coefficient, BAC (1995)**. Предложенный профессором нашей кафедры А.Ф. Пожарским индекс ΔN среднее основан на сравнении порядков всех кольцевых связей в ароматической молекуле: чем больше кольцевые связи отличаются друг от друга по этому параметру, тем менее ароматична молекула. Очевидно, в стандарте ароматичности – бензоле – эта разница равна нулю, т.к. молекула бензола представляет собой идеальный шестиугольник с полностью выровненными длинами и порядками связей.

📘 Четыре гранта в рамках конкурса РНФ «Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований малыми отдельными научными группами» получили сотрудники факультета В.А. Озерянский, А.В. Гулевская, К.Ф. Суздалев и В.Б. Налбандян.



224

С Новым 2023 годом !

