

## VII Северо-Кавказский симпозиум по органической химии

12–17 мая 2024 г. в Северо-Кавказском федеральном университете (г. Ставрополь) состоялся уже седьмой по счету симпозиум по органической химии (VII North Caucasus Organic Chemistry Symposium, NCOCS-2024). Данный симпозиум является продолжением серии международных конференций по органической химии, начало которым было положено в 2009 году. Организатором этого симпозиума, как и самого первого из них, был профессор Александр Викторович Аксенов – ныне декан химического факультета СКФУ. На этот раз симпозиум был приурочен к 30-летию Ставропольской школы химиков-органиков, 190-летию со дня рождения Д.И. Менделеева и 300-летию РАН.

Форум был весьма представительным и собрал 250 участников из разных научных центров страны – Москвы, Санкт-Петербурга, Казани, Поволжья, Урала, Сибири, Луганска и, конечно, Северного Кавказа. Ростов-на-Дону представляли я, доц. Е.А. Филатова, асп. А.Л. Дятлов и Е.С. Ходыкина (НИИФОХ). В симпозиуме также принимали участие химики-органики Беларуси и Армении. В отличие от предыдущих симпозиумов, ученые из европейских стран и США (бывшие русские ученые) отсутствовали.



Участники симпозиума (слева направо):  
А.Л. Дятлов, А.В. Гулевская и Е.А. Филатова

интерес участников, следует отметить доклад зав. кафедрой органической химии МГУ проф. В.Г. Ненайденко, посвященный разработке высокоселективных лигандов для разделения f-элементов. Подобные лиганды остро необходимы в производстве высокочистых редкоземельных элементов, без которых невозможно существование и развитие инновационных технологий в энергетике, электронике, транспорте, системах связи и многих других важнейших областях современной техники. Использование таких лигандов лежит в основе экстракционных технологий переработки отработанного ядерного топлива. В докладе обсуждался синтез, координационная химия и экстракционные характеристики диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты – одного из наиболее перспективных классов лигандов для решения таких задач. Член-корр. РАН, директор Института синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова РАН С.А. Пономаренко сообщил о результатах исследования производных [1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофена – перспективных функциональных материалов для применения в различных устройствах органической электроники. Кстати, С.А. Пономаренко в 1990 году окончил школу № 78 г. Ростова-на-Дону. Весьма интересным был и доклад проф. Д.Г. Яхварова, посвященный редкой аллотропной модификации фосфора – черному фосфору – и созданию новых

Участники симпозиума прослушали 5 пленарных докладов, 4 из которых были сделаны академиками и членами-корреспондентами РАН, 5 ключевых и 35 приглашенных докладов. Устные доклады заслушивались в послеобеденной сессии во все дни работы симпозиума в трех различных аудиториях. Проводились также постерные сессии.

Среди наиболее ярких докладов, вызвавших живой

материалов на его основе. Прикладную направленность имели и другие доклады, что важно в той ситуации, в которой находится сейчас наша страна. Гордость за нашу страну вызывали прекрасные выступления многих сравнительно молодых, но уже именитых ученых. Одним из них был заведующий базовой кафедрой элементоорганической химии Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, проф. Д.А. Чусов, создавший базу данных физико-химических характеристик органических соединений OdanChem, подобную SciFinder, на данный момент бесплатную и доступную по ссылке: <https://www.odanchem.org>. Проф. Е.К. Белоглазкина (МГУ) и К. Родыгин (СПбГУ) представили интересные доклады, в которых рассматривались некоторые аспекты технологии и техники лабораторного синтеза.

Я была среди приглашенных докладчиков и сделала доклад на тему «Алкинилазины в синтезе полиядерных гетероароматических соединений», доц. Е.А. Филатова и асп. А.Л. Дятлов представили устные доклады: «Гетероциклизации алкинилпроизводных “протонной губки”» и «*peri*-Диарилпроизводные 1,8-бис(диметиламино)нафталина и 1,3-диметилперимидона».

Одним из поразивших меня обстоятельств стал тот факт, что участники симпозиума из ведущих научных центров страны приглашали к сотрудничеству и предлагали помощь в исследовании оптических свойств и выполнении квантово-химических расчетов. Это было тем более удивительно, что в нашем университете, на мой взгляд, сложилась нездоровая обстановка отказа от такого сотрудничества и, по сути, отсутствие возможности использовать даже то редкое современное оборудование, которое имеется в ЮФУ. В конечном счете это приводит к деградации науки в университете.

Организация симпозиума была превосходной. Да и сам СКФУ имеет всю необходимую для этого инфраструктуру. Кампус ухожен, здания отремонтированы. Ставрополь – прекрасный южный город с богатой историей и огромными парками, весьма чистый и, кстати, занимающий 2 место в России по озеленению. В экскурсионный день участники по своему выбору могли посетить термальные источники «Долина гейзеров» в селе Казьминское или направиться на пешеходную экскурсию по старому городу и центральной его части. Мы выбрали именно эту экскурсию и остались довольны. Мы также посетили университетский Ботсад, который ритительно отличается от ростовского своей ухоженностью, и краеведческий музей, в



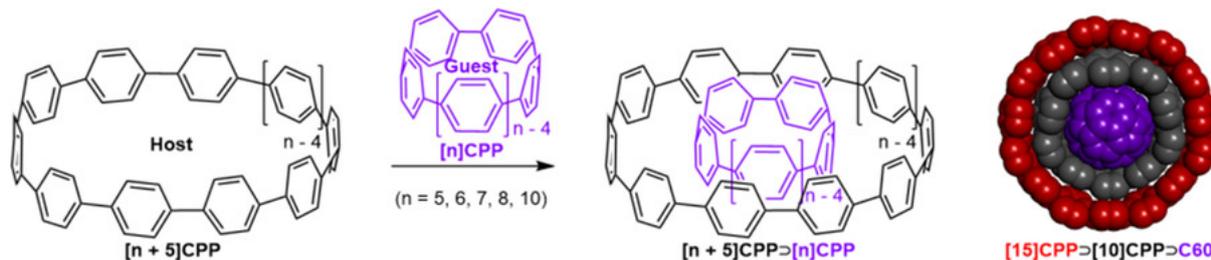
котором представлены скелеты двух южных слонов (Архипа и Нюси), найденные на территории Ставропольского края (!). Таких скелетов в музеях мира всего пять. Архипа нашли в 1960 году в Георгиевском районе Ставрополья. Он лежал в песках в дельте реки, которая впадала в Каспийское море, и поэтому сохранился на 83%. В 2007 году рядом с поселком Равнинным у Новотроицкого водохранилища нашли Нюсю, которую назвали в честь главного

палеонтолога экспедиции Анны Швыревой. Нюся тоже лежала на дне реки под 35 сантиметровым слоем гальки. Этот панцирь помог сохраниться скелету на 70%. Так что, Ставрополь – прекрасное место для туристической поездки. Рекомендую!

Проф. А.В. Гулевская

# Вложенные углеродные нанокольца

Нанотехнологи продолжают изучать возможности создания супрамолекулярных структур на основе невалентных взаимодействий с использованием углеродных нанокольца. Комплексы гость-хозяин, состоящие из  $\pi$ -сопряженных углеродных слоёв с искривленными поверхностями, привлекают значительное внимание благодаря своей уникальной структуре и высокому потенциалу при создании новых материалов. Кажется, «Органикум» ещё ни разу не писал о структурах, где одно кольцо вложено в другое. Между тем, на рубеже 2020-х гг. японскими исследователями было показано, что циклопарафенилены (CPP) разных размеров способны взаимодействовать друг с другом (вкладываться) с чёткой сортировкой углеродных колец.  $[n]$ CPPs ( $n = 5, 6, 7, 8$  и  $10$ ) «сольватируют»  $[n + 5]$ CPPs, образуя комплексы  $[n + 5]$ CPP  $\supset$   $[n]$ CPP, представляющие собой кратчайшие варианты двухслойных углеродных нанотрубок. Главное условие устойчивости таких структур – одно кольцо должно быть на пять звеньев больше другого. Как видно ниже, исследователи смогли получить даже тройной комплекс с начинкой из фуллерена C<sub>60</sub>, напоминающий луковицу или матрёшку в разрезе (*ChemPlusChem* **2017**, *82*, 1015–1020). Образование селективных по размеру супрамолекулярных структур иллюстрирует важность ван-дер-ваальсовых взаимодействий, которые становятся максимальными при расстоянии между плоскостями  $\pi$ -систем около 0.35 нм.



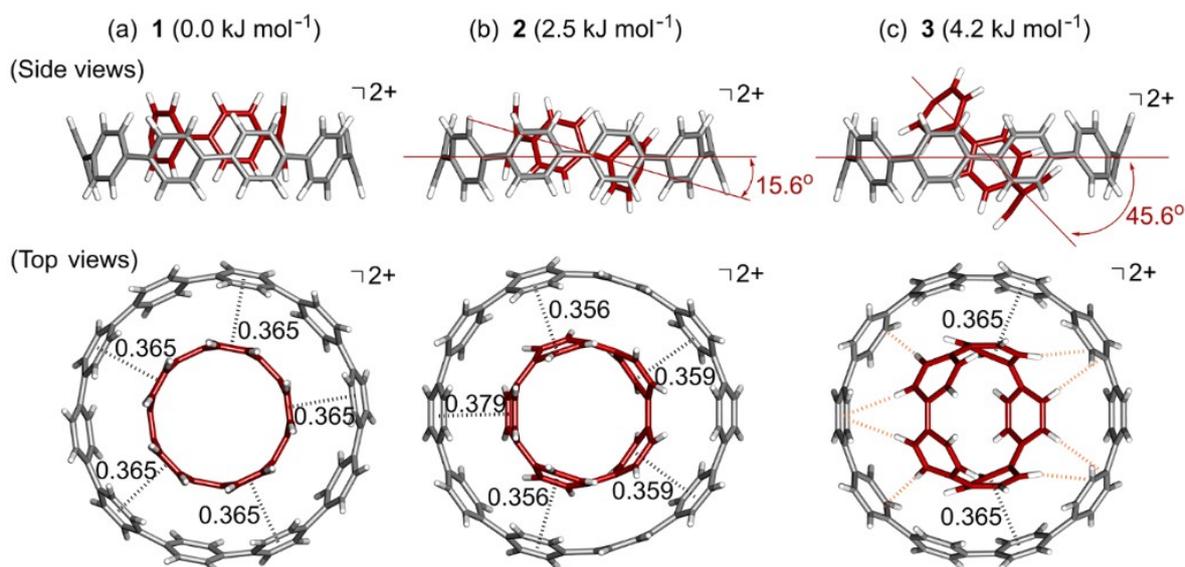
Например, следующий яркий эксперимент демонстрирует размерное соответствие в действии. Если 1 экв.  $[13]$ CPP смешать с эквимольной смесью  $[8]$ – $[12]$ CPPs в  $\text{CDCl}_3$ , образуется бледно-жёлтый осадок, а протонный сигнал  $[8]$ CPP исчезает из спектра (все CPP дают в ЯМР  $^1\text{H}$ -спектре синглетный сигнал, отличающийся только химическим сдвигом)! Такие «луковичные» комплексы обладают фотопроводимостью при облучении, а их катион-радикалы устойчивы в обычных условиях, так как неспаренный электрон полностью делокализован по внутреннему кольцу, тогда как внешнее выполняет защитные функции. Всё это имеет значение при создании фотоэлектронных преобразователей и органических полупроводников. Вот только прочность подобных комплексов ещё недостаточно высока для практических приложений.

Идея «зарядить» одно из колец (например, превратив его в дикатион, забрав два электрона) для повышения константы устойчивости возникла и недавно была красиво реализована учёными из университета Киото (Япония, *Beilstein J. Org. Chem.* **2024**, *20*, 436–444). В таком случае вклад в прочность супрамолекулярной двухкольцевой структуры даст дополнительный перенос электронной плотности с одного кольца на другое.

Действительно, определенная с помощью ЯМР-титрования константа ассоциации комплекса  $[10]$ CPP  $\supset$   $[5]$ CPP<sup>2+</sup> оказалась в 20 раз выше, чем у аналогичного комплекса, содержащего только нейтральные молекулы CPP. Одновременно выяснилось ещё одно интересное обстоятельство. Независимо от зарядового распределения в исходных циклических компонентах и нескольких возможностях распределения электронной плотности в итоговом комплексе (электронная изомерия), каждый раз получается одно и то же вещество. Так, можно было ожидать образование  $[10]$ CPP  $\supset$   $[5]$ CPP<sup>2+</sup>,  $[10]$ CPP<sup>2+</sup>  $\supset$   $[5]$ CPP или  $[10]$ CPP<sup>•+</sup>  $\supset$   $[5]$ CPP<sup>•+</sup>, однако экспериментальные данные, подкрепленные теоретическими расчетами, однозначно указывают на образование

исключительно первого варианта  $[10]CPP \supset [5]CPP^{2+}$  [в работе в качестве противоионов использовались малонуклеофильные анионы  $B(C_6F_5)_4^-$ ] с примерно 10% вкладом переноса заряда от  $[10]CPP$  к  $[5]CPP^{2+}$ . Почему так происходит? Полагают, что для этого есть две причины. Первая – окислительные потенциалы  $[10]$ - и  $[5]CPP$ . В отличие от линейных  $\pi$ -сопряженных молекул, CPP с более короткими путями сопряжения имеют более низкие окислительные потенциалы, чем более крупные CPP (т.е. маленькие кольца окисляются легче, чем большие). Другая – стабильность дикатионов CPP. Поскольку все дикатионы стабилизированы ароматичностью в плоскости макроциклов (формально, в каждом из них имеется all-*cis*-аннулен с числом  $\pi$ -электронов  $4n - 2$ ), одноэлектронный переход от  $[10]CPP$  к  $[5]CPP^{2+}$  с образованием катион-радикального комплекса  $[10]CPP^{+} \supset [5]CPP^{+}$  энергетически невыгоден (будет получаться  $4n - 1$  или  $4n + 1$   $\pi$ -электронов в циклическом сопряжении).

Интересные наблюдения сделаны и в ходе квантово-химических расчетов. Были оптимизированы три изомерные структуры, из которых комплекс **1** с двумя параллельно расположенными CPP (условно показаны ниже в сером и красном цвете) является наиболее термодинамически стабильным. Два других изомера **2** и **3**, с двумя CPP, наклоненными на  $15.6^\circ$  и  $45.6^\circ$ , на несколько кДж/моль менее стабильны, чем комплекс **1**.



Комплекс **1** имеет ось вращения 5-го порядка и каждое парафениленовое звено  $[5]CPP^{2+}$  взаимодействует с аналогичным звеном  $[10]CPP$  напротив. Межплоскостное расстояние между ближайшими соседними центроидами парафениленового звена  $[5]CPP^{2+}$  и  $[10]CPP$  (0.365 нм) очень близко к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов  $sp^2$ -углерода. Напротив, в сравнении с комплексами **1** и **2**, в комплексе **3** меньше  $\pi$ - $\pi$ -контактов между фрагментами  $[10]CPP$  и  $[5]CPP^{2+}$ . Дальнейший анализ, однако, выявляет несколько взаимодействий типа СН- $\pi$  (показаны на рисунке оранжевым пунктиром), которые значительно стабилизируют такую конформацию. Эти результаты подтверждают важность ван-дер-ваальсовых сил (подкреплённых переносом заряда и ароматичностью) для образования и устойчивости  $[10]CPP \supset [5]CPP^{2+}$ . Кстати, реальный структурный анализ кристаллов этого комплекса, полученных при охлаждении в дихлорметане, показывает, что  $[10]CPP$  инкапсулирует  $[5]CPP^{2+}$  с углом наклона  $20.2^\circ$ , и наблюдаемая структура очень близка ко второму по стабильности комплексу **2**, предсказанному в результате расчетов.

🇷🇺 26 апреля 2024 г. на заседании Ученого совета ЮФУ состоялось успешное переизбрание Анны Васильевны Гулевской на должность заведующей кафедрой органической химии на очередной 5-летний период. Пожелаем ей удачи на этом не самом легком, но важном и ответственном посту!

Выпуск подготовил проф. В.А. Озерянский (24 мая 2024 г.)