



Уходит в прошлое 2024 год. Для каждого из нас он был отмечен и хорошими событиями, и не очень радостными. Но в жизни и не бывает по-другому. Уже третий год подряд кафедра работает в условиях экстремальной учебной нагрузки. И несмотря на то, что штат преподавателей кафедры пополнил ассистент Андрей Леонидович Дятлов, в текущем учебном году нагрузка на 1 преподавателя приблизилась к 1100 ч. Это более 14 часов аудиторных занятий в неделю. А в лабораториях ждут каждого из преподавателей от 2 до 5 студентов-дипломников. А ещё нужно время на выполнение исследований в рамках грантов РНФ, просмотр научной периодики, написание статей, подготовку отзывов оппонента, рецензирование статей и пр. (все знают, сколько разнообразной работы выполняет преподаватель вуза). Очевидно, эта избыточная нагрузка не способствует ни качеству образования, ни росту престижа преподавательской деятельности. И это одна из причин того, почему перспективная молодёжь покидает Alma mater. Лаборантам кафедры приходится обслуживать по 4 практикума в неделю, в некоторых случаях в переполненных подгруппах. Спасибо преподавателям и лаборантам кафедры за этот самоотверженный труд!

В научном плане 2024 год был вполне достойный. Кафедра опубликовала 3 экспериментальные статьи в журналах Q2 с импакт-фактором от 1.9 до 3.3 (*J. Org. Chem.*, *Beilstein J. Org. Chem.*, *Mendeleev Commun.*), а также 1 обзор в “*Успехах химии*” (Q1, IF 7). Средний импакт-фактор составил 3.7 (в прошлом году 2.59). Приняты к печати и будут опубликованы в начале 2025 года ещё две статьи (*Org. Biomol. Chem.*, *Tetrahedron Lett.*). И это, уже традиционно, несмотря на работу вопреки, а не благодаря (имею в виду отсутствие в университете необходимой приборной базы и свободного доступа к имеющемуся оборудованию). Спасибо, что SciFinder все ещё доступен. Благодарю доцента Марину Павловну Власенко, которая занималась закупками реактивов для кафедры даже в дни летнего отпуска, способствуя нашим научным достижениям! В текущем году исследования проводились в рамках двух проектов РНФ под руководством профессора В.А. Озерянского и моим. Я, доцент Е.А. Филатова и аспирант А. Дятлов приняли участие с приглашенными и устными докладами в Седьмом Северо-Кавказском симпозиуме по органической химии, который проходил 12–17 мая в Ставрополе на базе СКФУ. М.П. Власенко прошла повышение квалификации по программе «Школа исследователей-лидеров» на базе ФИЦ ПХФ и МХ РАН (г. Черноголовка), НИЦ «Курчатовский институт (г. Москва) и ПИЯФ (г. Гатчина). В мае под моим руководством кандидатскую диссертацию на тему “Ацидолиз эпихлоргидрина бензойными кислотами в условиях катализа органическими основаниями” защитила соискатель Синельникова Марина Анатольевна - ст. преподаватель Донецкого государственного университета. Надеюсь, что в 2025 году Андрей Владимирович Марченко защитит, наконец, кандидатскую диссертацию, а Екатерина Александровна Филатова - докторскую. Надеюсь также, что наш коллектив пополнится новыми аспирантами.

Ещё раз благодарю преподавателей, инженеров, лаборантов и аспирантов кафедры за добросовестный труд! Пусть наступающий 2025 год принесёт новое вдохновение и надежду на лучшее! Желаю всем вам, дорогие коллеги, крепкого здоровья, удачи и благополучия в семьях!

А.В. Гулевская

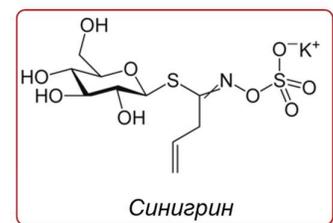
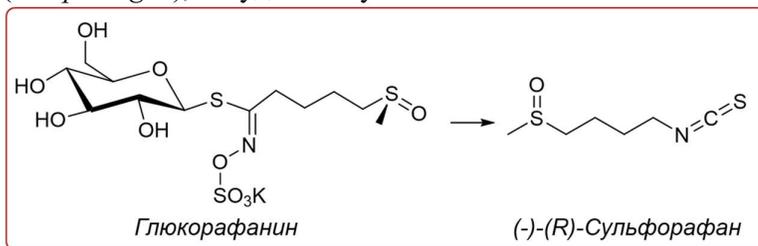


Что приготовить к новогоднему столу ? Брокколи

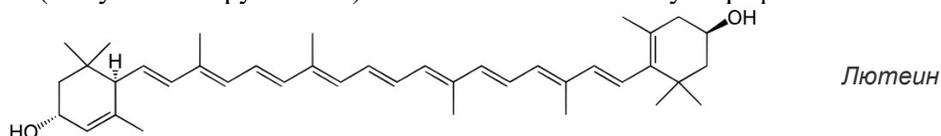
Ещё несколько лет назад спаржевая капуста брокколи была редким гостем на овощном рынке страны, а сейчас она исчезает с прилавков только в летнее время. Это мой любимый овощ и не случайно. Брокколи богата на витамин С - его суточная норма содержится в 78 г продукта. В сыром овоще витамина С почти в два раза больше, чем в лимоне. В 100 г брокколи содержится столько же кальция, что и в стакане молока. Капуста богата на калий, фосфор, кальций, магний, железо, цинк, марганец, холин, витамины В1, В2, В5, В6, РР, Е, К, провитамин А. Количество бета-каротина в ее составе в несколько раз превышает количество в других овощах. По питательным свойствам белки, содержащиеся в брокколи, можно сравнить с белками, которые есть в говядине и куриных яйцах. При этом в брокколи присутствуют вещества, препятствующие накоплению холестерина в крови. Врачи рекомендуют употреблять капусту с целью профилактики нервных расстройств, для очистки организма, выведения накопившихся шлаков и токсинов, предотвращения окислительных процессов. Постоянное присутствие брокколи в рационе выводит канцерогены и уничтожает бактерии, попадающие в организм вместе с пищей и воздушно-капельным путём. Употребление брокколи снижает риск развития рака простаты, печени, толстой кишки, почек, легких. У женщин продукт способствует снижению уровня эстрогена в крови, минимизируя риски развития онкозаболеваний груди, матки. Ученые Университета Джона Хопкинса установили, что это свойство продукт получил благодаря входящим в его состав **сульфорафану** и **синигрину**. Эти сераорганические соединения способны бороться даже с теми бактериями, которые проявляют стабильную устойчивость к антибиотикам. Кстати, пряно-горький вкус брокколи, который многим не нравится, связан с присутствием в её составе этих и других производных серы.

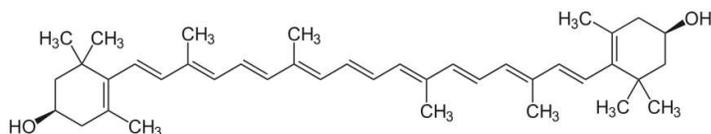


Сульфорафан (англ. *Sulforaphane*) - 1-изотиоцианато-4-(метилсульфинил)бутан) - образуется в результате гидролиза глюкорафанина, присутствующего в овощах семейства капустных. Наиболее богаты глюкорафанином побеги брокколи и цветной капусты. При повреждении растения (что происходит, например, при пережёвывании) растительный фермент мирозиназа трансформирует глюкорафанин в сульфорафан, который является антибактериальным агентом и участвует в системе растительной защиты от инфекции. Сульфорафан может существовать в виде двух стереоизомеров благодаря присутствию стереогенного атома серы, в природе встречается только (*R*)-энантиомер. Синигрин (*Sinigrin*, сокр. от лат. *Sinapis nigra*) - серосодержащий аминокликозид, который был впервые обнаружен в вытяжках эфирных масел, полученных из семян чёрной горчицы (*Sinapis nigra*), откуда и получил свое название.



Брокколи - один из лучших источников лютеина и изомерного ему зеаксантина - пигментов, относящихся к группе кислородсодержащих каротиноидов (ксантофиллов), благотворно влияющих на здоровье глаз. В комплексе оба вещества защищают от развития макулярной дегенерации глаз (неизлечимой патологии, поражающей центральное зрение), катаракты (помутнения хрусталика) и негативного влияния ультрафиолетового излучения.





Зeaxантин

Отмечаются полезные свойства брокколи для пищеварительной системы. Это обусловлено высоким содержанием клетчатки, которая нормализует микрофлору кишечника. Брокколи активно защищает слизистую желудка от развития язв и воспалительных процессов. Многие проблемы с желудочно-кишечным трактом возникают из-за попадания в организм бактерий *Helicobacter pylori*, накапливающихся на внутренней стенке желудка. В сырых побегах брокколи содержатся вещества, которые препятствуют размножению патогенных бактерий. Наконец, брокколи - очень низкокалорийный продукт: в 100 г содержится всего 30 ккал. Поэтому она подходит для тех, кто придерживается здорового питания и хочет привести свой вес в норму. Чтобы сохранить всю пользу и питательность продукта, его подвергают минимальной тепловой обработке (3 мин в кипящей воде).

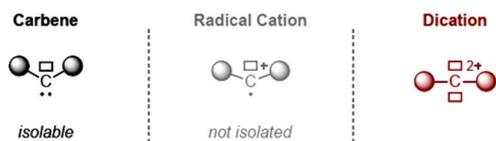
К сожалению, продукт негативно влияет на щитовидку. Поэтому лицам, страдающим гипотериозом, нужно ограничить или полностью исключить брокколи из рациона, чтобы не нанести вред.

Кристаллический дважды окисленный карбен

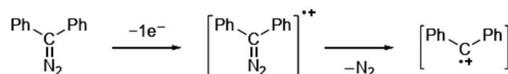
Углерод - квинтэссенция жизни. Химия углерода, как известно, подчиняется правилу октета - тенденции атома углерода иметь восемь электронов в своей валентной оболочке, т.е. образовывать соединения, в которых он проявляет валентность равную четырём. Однако существуют и некоторые исключения. Более века назад Гомберг открыл радикал тритил ($\text{Ph}_3\text{C}\cdot$) – стабильную трехкоординированную форму углерода с семью валентными электронами [*J. Am. Chem. Soc.* **1900**, 22, 757-771]. Удаление несвязывающего электрона даёт стабильный тритильный карбокатион (Ph_3C^+) всего с шестью валентными электронами [*Coord. Chem. Rev.* **1997**, 163, 287-344]. В 1988 году был выделен стабильный карбен ($\text{R}_2\text{C}:$) – двухкоординированная форма с формально шестью валентными электронами у атома углерода [*J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6463-6466]. Было показано, что сильные π -донорные заместители позволяют стабилизировать карбены, позволяя изолировать их в стандартных лабораторных условиях [*J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361-363].

Можем ли мы еще больше “раздеть” карбен, удалив один или два несвязывающих электрона из центра карбена? Это приведет либо к карбеновому катион-радикалу, либо к карбеновому дикатиону (рис. 1А). Дифенилкарбеновый катион-радикал (Ph_2C^+) был получен путём одноэлектронного окисления диазодифенилметана (Ph_2CN_2) с последующим высвобождением N_2 и охарактеризован спектроскопически (рис. 1В). Недавно внимание учёных переключилось на окисление стабильных синглетных карбенов, поскольку они обладают более богатым электронами углеродным центром. Несколько групп систематически исследовали окисление N-гетероциклических карбенов и циклических (алкил)(амино)карбенов различными одноэлектронными окислителями. Но во всех случаях реакция давала сопряженную кислоту карбена (рис. 1В). Было высказано предположение, что это было результатом образования желаемых катион-радикалов карбена, которые отщепляют $\text{H}\cdot$ от растворителя. Карбеновые дикатионы (R_2C_2^+) – дважды окисленные карбены – до недавнего времени являлись гипотетическими частицами, которые никогда не обсуждались в литературе (рис. 1А). Карбеновые дикатионы обладают двумя вакантными орбиталями вокруг двухкоординированного атома углерода, что делает их изоэлектронными с ионами бориния (R_2B^+) – чрезвычайно электронодефицитным классом катионов бора. Однако карбеновые дикатионы несут дополнительный положительный заряд, поэтому ожидалось, что они будут значительно более электрофильными. Американские и немецкие химики предположили [*Nature* **2023**, 623, 66-70], что ациклический карбен, несущий два сильно донорных N-гетероциклических иминных заместителя может стать идеальной платформой для доступа к дважды окисленному карбену, чему будет способствовать богатая электронами природа бис(имино)карбена в сочетании с его гибкой ациклической структурой (рис. 1С). Чтобы обойти образование нестабильного катион-радикала карбена, ученые отказались от

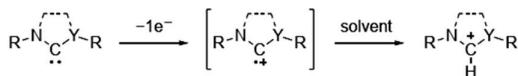
A. Carbenes in various oxidation states



B. Previous attempts at carbene oxidation



NHC or CAAC



C.

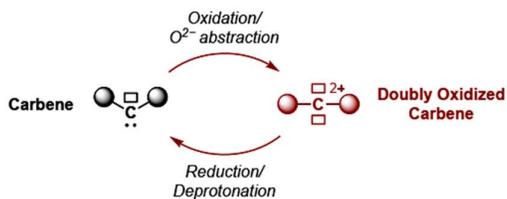


Рис. 1. Карбен и его окисленные формы

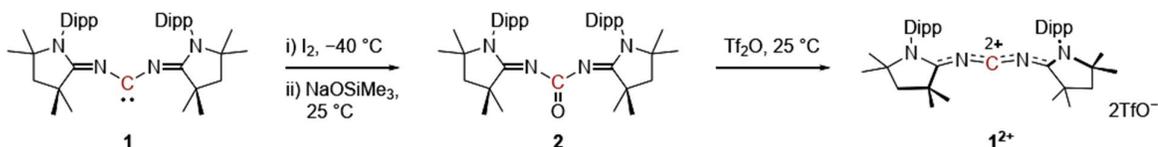
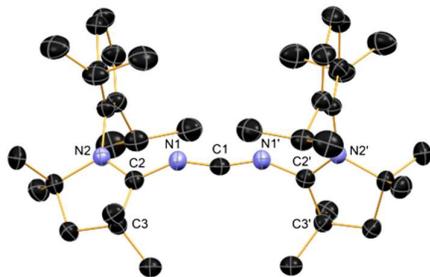


Схема 1. Синтез дважды окисленного карбена

Обработка последнего трифторметансульфоновым ангидридом в качестве агента, отщепляющего O₂⁻, привело к получению ранее неизвестного стабильного дважды окисленного карбена **1**²⁺. Его структура была доказана рентгеноструктурным анализом. Молекула **1**²⁺ принимает общую зигзагообразную геометрию, где центральный углерод C1



слегка отклоняется от линейности [163.2(4)°], а центральные расстояния C1-N1 и C1-N1' [среднее: 1.197(2) Å] находятся в пределах диапазона двойных C_{sp}-N связей. На основе структурных параметров учёные предположили, что стабильность дикатиона **1**²⁺ связана с кумуленовой делокализацией двух положительных зарядов в системе связей C-N-C-N-C. Следовательно, **1**²⁺ можно считать дикатионным азотным аналогом [4]кумуленов R₂C=C=C=C=CR₂.

Несмотря на кумуленовую делокализацию положительных зарядов, дикатион **1**²⁺ проявляет значительную электрофильность в дикоординированном углеродном центре. Он поддается двум последовательным нуклеофильным атакам, в соответствии с существованием двух доступных координационных участков в центральном углероде. Было также показано, что он может участвовать в беспрецедентной обратимой двухэлектронной окислительно-восстановительной системе с родительским бис(имино)карбеном, полностью согласующейся с его описанием как дважды окисленного бис(имино)карбена.

Выпуск подготовила А.В. Гулевская
23.12.2024 г.



позапного окисления бис(имино)-карбена **1**. Предложенный ими двухэтапный подход включал координацию карбена с двухэлектронным окислителем, затем удаление окислителя вместе с двумя электронами (схема 1). Обработка карбена **1** молекулой I₂ в качестве двухэлектронного окислителя давала ион (иодо)карбена, о чем свидетельствовал in-situ ¹H ЯМР. Однако все попытки отделить оба иодида оказались безуспешными, возможно, из-за сильной галофильности целевого дикатиона. Это побудило исследователей заменить атомы иода на кислород, что можно было легко осуществить с помощью однореакторной процедуры: обработка карбена **1** иодом, а затем NaOSiMe₃ дала нейтральное бис(имино)-карбонильное соединение **2**.

