

Памяти В.В. Кузьменко

Поздно вечером 10 октября в возрасте 50 лет ушел от нас Валерий Васильевич Кузьменко. Это тяжелая утрата не только для тех, кто на протяжении многих лет общался и сотрудничал с ним, но и для всей ростовской школы органического синтеза. Он несомненно был одним из лучших химиков-синтетиков Ростова, от природы одаренный прекрасными руками, наблюдательностью и тщательностью в работе, исключительной добросовестностью. Нередко то, что не давалось другим, получалось у него, словно у первой синтетической инстанции. И, напротив, если что-то не выходило даже у него, вряд ли это стоило перепроверять.

В.В. Кузьменко родился 13 августа 1946 г. в г. Азове. В 1969 г. он окончил наш факультет, выполнив дипломную работу на кафедре органической химии под руководством проф. А.М. Симонова. Был рекомендован в аспирантуру, диссертацию на тему "Исследование реакции Чичибабина в ряду соединений, содержащих несколько центров, способных к взаимодействию с NaNH_2 " выполнял под руководством А.М. Симонова и автора этих строк. Защитил ее в 1972 г., став кандидатом химических наук, после чего был зачислен младшим научным сотрудником в группу органического синтеза НИИФОХ. В течение нескольких лет он сотрудничал со мной, занимаясь химией перимидина и "протонной губки". Однако, начиная с конца 70-х годов, он создает свое научное направление, связанное с химией N-аминоазолов. Полагаю, что он был ведущим мировым авторитетом в этой области. Во всяком случае, никто не опубликовал по этим соединениям работ больше, чем он (около 40). Ему же (в соавторстве со мной) принадлежит единственный на сегодняшний день обзор по N-аминоазолам (*Advances in Heterocyclic Chemistry*, Academic Press, San-Diego, 1992, 53, 85-231). Надо сказать, что я примкнул к его тематике по N-аминоазолам в середине 80-х годов, мы совместно выпустили трех аспирантов. Годы сотрудничества с ним считаю одними из наиболее плодотворных и интересных. Все это время В.В. Кузьменко связывали с нашей кафедрой тесные творческие узы.

На протяжении последних 10 лет научный уровень Валерия Васильевича сильно вырос, он много работал за лабораторным столом, вник в метод ЯМР, которым с удовольствием пользовался. Валерий Васильевич давно мог бы защитить докторскую диссертацию, но что-то мешало ему собраться (явление, увы, нередкое среди хороших синтетиков).

Отдельных слов заслуживают личностные качества Валерия Васильевича. Это был придиричивый, порой резкий в суждениях человек, но всегда глубоко порядочный и справедливый. Умел отходить и соглашался с доводами, если оказывался в чем-то неправ. На него трудно было обижаться. Его отличала чрезвычайная отзывчивость, готовность в трудную минуту подставить плечо.

Жизнь Валерия Васильевича Кузьменко оборвалась в расцвете сил, когда он был переполнен новыми планами. Тем сильнее для всех нас горечь его утраты. Память о нем мы навсегда сохраним в своих сердцах.

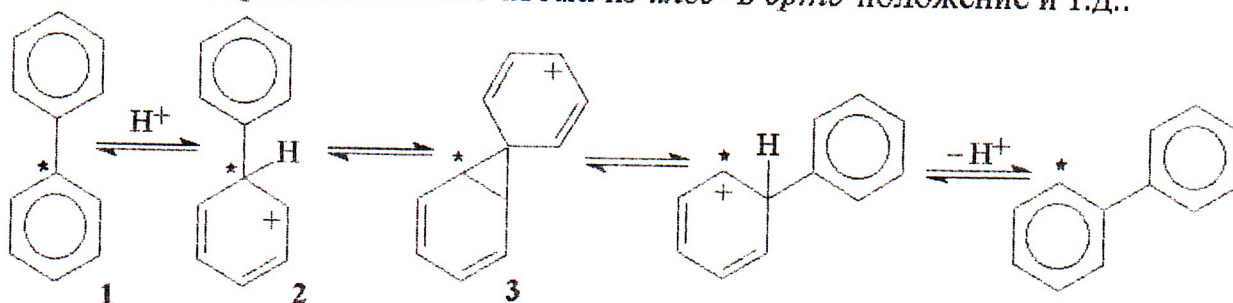
Проф. А.Ф. Пожарский

НОВОЕ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Катализируемая кислотами изомеризация бифенила
(Necula A., e. a. - J. Org. Chem. 1995. 60. № 11. p.3438)

Открытое в 1963 г. (Wynberg H., Wolf A.P. - J. Am. Chem. Soc. 1963. 65. p.3308) "перемещение" одного из колец бифенила относительно другого при нагревании в бензоле в присутствии системы $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ не было детально изучено, прежде всего из-за недоступности метода ЯМР.

Недавно проведено подробное исследование этого явления. Оказалось, что изотопная метка в $[1-^{13}\text{C}]$ бифениле (1) "размазывается" при действии на него системой $\text{AlX}_3/\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) в кипящем бензоле. При использовании в качестве катализатора $\text{AlBr}_3/\text{H}_2\text{O}$ 10:1 полное распределение метки по всем положениям (*ипсо*, *орто*, *мета*, *пара*) может быть достигнуто даже при комнатной температуре. С помощью метода ЯМР ^{13}C подтверждена *пошаговая* миграция меченого атома из *ипсо*- в *орто*-положение и т.д.:



Механизм превращения состоит в присоединении протона к четвертичному атому углерода с образованием σ -комплекса (2) и 1,2-миграции фенильной группы через промежуточно образующийся фенониевый ион (3).

Последовательное перемещение изотопной метки сначала в *орто*-, затем в *мета*- и *пара*-положения указывает на более быструю по сравнению с миграцией фенила реароматизацию с потерей протона.

Разумеется, бифенил должен протонироваться преимущественно в *орто*- и *пара*-положения, что дает второму кольцу участвовать в сопряжении. Изомеризация бифенила в условиях эксперимента показывает, что в случае обратимого протонирования имеет место даже *ипсо*-присоединение. Впрочем, процесс *ипсо*-атаки при электрофильном замещении сульфированных, галогенированных, силил- или алкилзамещенных ароматических ядер хорошо известен.

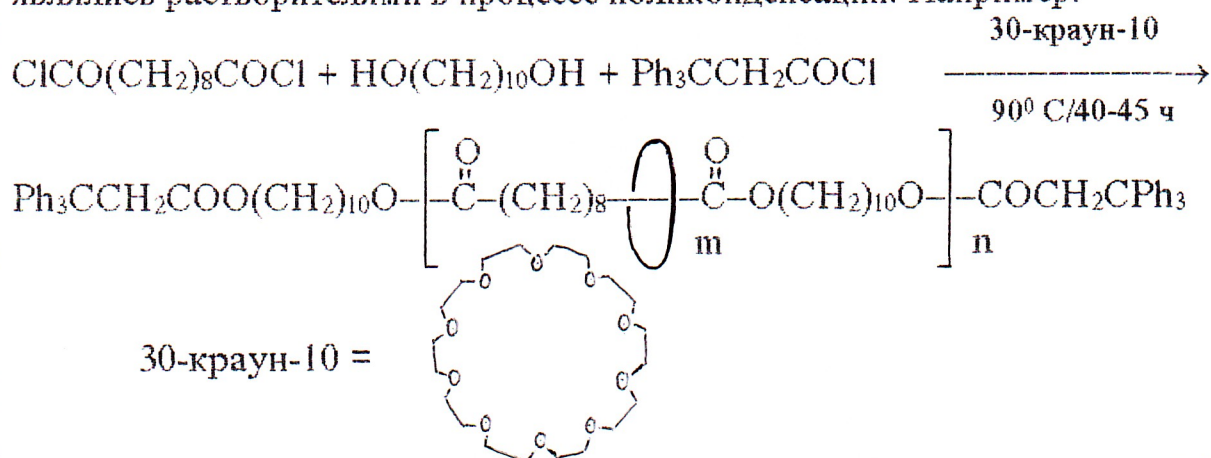
Химические "бусы"

(Gibson H.W., e. a. - J. Am. Chem. Soc. 1995. 117. № 3. p.852)

Соединения, состоящие из макроцикла и продетой сквозь него линейной молекулы, не связанные химически, но топологически неразделимые, получили название ротаксаны. Они известны с 1967 г. и по сей день продолжают привлекать внимание химиков. Химические свойства этих соединений соответствуют свойствам отдельных частей молекулы, но их физические свойства имеют немало удивительных особенностей.

Известно, что циклическая компонента ротаксанов должна содержать как минимум 22 атома для того, чтобы линейная компонента - метиленовая цепь (\varnothing 4,5 Å) могла пройти внутрь кольца. Тритильные группы на концах линейной цепи блокируют 28-30-членные циклы, а трис(*n*-третбутилфенил)-метиленовые группы не позволяют соскальзывать с "нити" даже 42-членным циклам. Кроме того, показана возможность вхождения в большое кольцо нескольких линейных молекул, а также "прошивание" нескольких колец одной химической "нитью" достаточной длины.

Исходя из этого была предпринята попытка синтеза полимерных ротаксанов, в которых макроциклы "нанизаны" на линейные молекулы без какой-либо химической связи между циклами и "нитью". Полиротаксаны можно рассматривать как физические аналоги традиционных сополимеров. Наиболее удобный из всех возможных способов получения этих соединений заключается в формировании линейных полимеров в присутствии макроциклов. "Нитью" в этих реакциях служили полиэфирные молекулы на основе себациновой кислоты, а краун-эфиры не только играли роль "бусинок", но и являлись растворителями в процессе поликонденсации. Например:



На заключительной стадии реакции вводят объемные группы (3,3,3-трифенилпропионил хлорид), которые идут к концам цепи и запирают макроциклы "на замок". Полученный полиротаксан может быть теперь очищен без потери надетых колец. Отсутствие взаимодействий между циклической и линейной компонентами в получившихся "бусах" подтверждает спектр ПМР. Этим же методом определено и отношение *m/n*, показывающее плотность "бусинок" на "нити". Его величина в зависимости от условий варьировалась от 0,15 до 0,45.

Полиэфирные ротаксаны характеризуются лучшей (по сравнению с "нитью") растворимостью в полярных растворителях, более низкой температурой плавления. Хорошие растворители для "нити", являющиеся плохими для макроциклов, могут привести к агрегации или даже кристаллизации циклической компоненты. Существование в полиротаксанах достаточной свободы для перемещения колец вдоль полиэфирной "нити" позволяет молекулам краун-эфира и полимерным "нитям" ассоциироваться и кристаллизоваться **независимо**. Как следствие этого - наличие у подобных соединений двух температур плавления и температур кристаллизации, а также хорошая адгезия к различным материалам.

Топологическая химия уже примерила эти нарядные "бусы". Кто следующий?

Асс. В.А. Озерянский

50 Важнейших химикатов в мире в 1995 году

В апрельском номере журнала "Chemical & Engineering News" опубликован традиционный список 50 ведущих химикатов в 1995 году. В основу его положен объем выпускаемой в США годовой продукции. Поскольку Америка - ведущая химическая держава, по-видимому, эти данные можно экстраполировать и на остальной мир. В приводимом ниже списке дан объем продукции в миллионах тонн. Как видно, безусловным лидером является серная кислота. В первой десятке вообще доминируют неорганические вещества и только два соединения являются органическими. Оба они - алкены. Спрос на них, очевидно, определяется широким использованием в технике и быту изделий из полиэтилена и полипропилена. Во второй десятке, однако, большинство (шесть) химикатов относятся уже к органике. Обращает на себя внимание 12 место такого относительно экзотического простого эфира как метил-трет-бутиловый эфир. Это фактически третье в мире по важности органическое соединение. Он используется как добавка к моторному топливу, повышающая его октановое число. Приведенные цифры дают немало и другой пищи для размышлений.

1. Серная к-та	43.25	26. Окись этилена	2.92
2. Азот	30.86	27. HCl	2.74
3. Кислород	19.96	28. Толуол	2.51
4. Этилен	17.53	29. п-Ксилол	2.37
5. Известь	15.39	30. Кумол	2.10
6. Аммиак	13.31	31. (NH ₄) ₂ SO ₄	1.96
7. Фосфорная к-та	9.78	32. Этиленгликоль	1.95
8. Едкий натр	9.78	33. Уксусная к-та	1.72
9. Пропилен	9.59	34. Фенол	1.55
10. Хлор	9.00	35. Окись пропилена	1.49
11. Na ₂ CO ₃	8.32	36. Бутадиен	1.37
12. CH ₃ O(CH ₃) ₃	6.58	37. Сажа	1.24
13. ClCH ₂ CH ₂ Cl	6.20	38. Изобутилен	1.15
14. Азотная к-та	6.18	39. Поташ	1.14
15. NH ₄ NO ₃	5.97	40. Акрилонитрил	1.13
16. Бензол	5.95	41. Винацетат	1.08
17. Мочевина	5.82	42. TiO ₂	1.06
18. Винилхлорид	5.59	43. Ацетон	1.03
19. Этилбензол	5.10	44. Масл. альдегид	1.00
20. Стирол	4.25	45. (NH ₄) ₂ SO ₃	0.88
21. Метанол	4.21	46. Na ₂ SiO ₃	0.82
22. CO ₂	4.06	47. Циклогексан	0.80
23. о-Ксилол	3.50	48. Адипин. к-та	0.70
24. Формальдегид	3.03	49. Нитробензол	0.63
25. Теревтал. к-та	2.97	50. Бисфенол А	0.61

Проф. А.Ф. Пожарский

Выпуск подготовил асс. В.А. Озерянский