

ХРОНИКА

ВТОРОЙ ВАЛЬДЕНОВСКИЙ СИМПОЗИУМ

1–2 октября 2001 г. в Риге состоялся Второй Вальденовский симпозиум по органической химии. Первый симпозиум в честь 90-летия Рижского химического общества, основанного Паулем Вальденом был проведен в апреле 1998 г. На этот раз дата была более чем знаменательная – 800-летие города Риги.

Симпозиум был организован Латвийским химическим обществом совместно с Латвийской академией наук, Латвийским институтом органического синтеза и Открытым акционерным обществом "Гриндекс". В работе симпозиума активно участвовали студенты Латвии, Литвы и Эстонии.

Президент Латвийского химического общества д-р химии Петерис Трапенциерис приветствовал всех присутствующих и вспомнил Первый симпозиум 1998 г. Наряду с "вальденовским обращением" (Рига, 1896) научное наследие П. Вальдена составляет 625 публикаций, в том числе 40 книг, 200 статей по физической и органической химии и 130 статей по истории науки. П. Трапенциерис напомнил, что решением Думы факультета материалознания и прикладной химии Рижского технического университета 16 ноября 2000 г. медаль П. Вальдена 2000 г. была вручена трем латышским химикам-органикам, профессорам и академиком Латвийской АН Эмили Гудринице, Ояру Нейланду и Эдмунду Лукевицу. Так, прослеживается преемственность поколений химиков Риги начиная с В. Оствальда, П. Вальдена, Г. Ванага и лауреатов медали Вальдена и молодого поколения химиков сегодняшнего дня.

Президент Латвийской академии наук академик Янис Страдынь свой доклад посвятил исторической теме "Вильгельм Оствальд и его сотрудник Пауль Вальден в Риге (1881–1887 гг.)". Уроженец Риги (1853 г.) В. Оствальд получил химическое образование и место частного доцента в Дерптском университете (Тарту). В 1881–1887 гг. он был профессором химии Рижского политехникума. С именем В. Оствальда связан ряд преобразований в исследовательской и педагогической деятельности: систематизация основ физической химии, реорганизация системы обучения (реализован принцип Гумбольта – обучение + исследование), увеличение количества студентов-химиков в 3 раза. В области науки рижский период Оствальда связан с применением им нового оборудования в физической химии (пикнометр, вискозиметр и бюретты), с открытием нового закона гомогенного катализа и разработкой закона разбавления (опубликован двумя годами позже в Лейпциге). Конец XIX века в развитии химической науки полностью можно охарактеризовать главным местом празднования 800-й годовщины города: Рига – город вдохновения.

Два пленарных доклада были представлены лауреатами медали П. Вальдена 2000 г., учениками видного латышского химика-органика профессора Г. Ванага, основоположника школы химии 1,3-индандиона, профессорами Рижского технического университета Э. Гудринице и О. Нейландом. Профессор Э. Гудринице более чем 30 лет своей научной карьеры посвятила химии 1,3-индандиона. В своем докладе "1,3-Индандион в органическом синтезе" она показала всестороннее использование индандионов. Среди них важное место занимают: нитро- и азидо-1,3-индандионы. Последний особенно интересен широкими возможностями синтеза различных гетероциклических систем: тетразолов, триазолов, тетрагидроизохинолинов. Другое направление химии индандионов было представлено в выступлении профессора О. Нейланда. В первой части своего доклада под названием "Арилиодониевые бетаины β-дикарбонильных соединений: их синтез и применение в генерировании диоксокарбенов" автор много времени уделил вопросу низкой стабильности

арилиодониевых бетаинов и возможностям переноса иодониевых групп от субстрата к β -дикарбонильным соединениям. Следующая часть лекции посвящена области применения енаминонов и пиридиниевых бетаинов для синтеза ключевых продуктов, а также использованию иодониевых бетаинов вместо диазомалоновых эфиров. Применение арилиодониевых бетаинов было исчерпывающе проиллюстрировано не только данными самого автора, но и литературными примерами. Успех большинства реакций циклоприсоединения, в том числе циклопропанирования, синтеза циклопентанонов и оксиранов, а также реакций внедрения определяло применение хлорида меди (I) в качестве катализатора. Автор считает, что дикетокарбены ответственны за успех в реакциях циклосокращения. Наряду с этим механизмом в литературе существуют и другие.

Два блистательных доклада были посвящены синтезу сложных химических молекул амфотерицина и хемиастерлина. Оба выступления характеризовала логичность разработки методической части синтеза. Профессор Райнхард Брюкнер (*Reinhard Brückner*) из Фрайбурга (Германия) доложил об энантиоселективном синтезе пятичленных лактонов и их применении в органическом синтезе. Изумительно ясная химическая логика видна при изучении селективного и последовательного введения всех трех возможных хиральных центров в буганолидах на основе ненасыщенных бутенолидов. В работе успешно использовалось асимметричное дигидроксилирование Шарплеса (*K. B. Sharpless*; лауреат Нобелевской премии 2001 г. в области химии). Применение разработанной схемы синтеза с успехом использовано в синтезе макроциклических лактонов амфотерицина Б и нистатина.

Профессор Эдвин Ведейс (*Edwin Vedejs*; лауреат медали П. Вальдена 1997 г.) из Анн-Арбора (США) прочитал лекцию "Синтез стерически затрудненных пептидов; тотальный синтез хемиастерлина". Изящность химической логики заключалась в разработке новой бензотиазолсульфонилзащитной группы (BTS) для получения оптически чистого кристаллического боранового комплекса и его применения для высокоселективного алкилирования энтолята. Стремление понять и осуществить сложные синтезы в рядах индольных пептидов определило выбор синтеза хемиастерлина – стерически затрудненного трипептида. В результате высокая кристаллизуемость продуктов содержащих BTS – N-защитной группы сыграла важную роль и в другой реакции – активировании амидов до бис-Вос-амидов.

Общая связующая нить следующих двух докладов, авторами которых были два самые молодые из пленарных докладчиков, высокая эрудиция понимания особенностей химии аминов. Профессор Питер Сомфай (*Peter Somfai*) из Стокгольма (Швеция) доложил о регио- и стереодивергентном синтезе вицинальных аминокислот. На Первом Вальденовском симпозиуме П. Сомфай сообщил о стереоселективном синтезе 6- и 7-членных N-гетероциклов. На этот раз автор выбрал вицинальные аминокислоты в качестве строительных блоков для биологически активных молекул (например, деоксиноиримицина) и показал синтез всех возможных стереоизомеров. Дзамещенные винилоксираны являются хорошим объектом для изучения влияния атаки "мягких" и "жестких" нуклеофилов. Часть проведенных реакций удалось существенно ускорить при помощи микроволновой технологии.

Неординарный взгляд на основность аминов показал в своем выступлении профессор Микаел Болс (*Mikael Bols*) из Орхуса (Дания). В своем докладе "Влияние стереоэлектронных эффектов заместителей на основность и геометрию аминов и реактивность углеводов". Автор на ряде примеров показал более высокую основность аксиальной гидроксильной группы по сравнению с экваториальной на pK_a 0.5–1.0 во всех классах изученных циклических аминов – аналогов углеводов. Для сравнения М. Болс выбрал полигидроксилированные пиперидины и пиперазины. Наблюдаемые различия в значениях pK_a вызывают

значительные (от 5 до 25 раз) изменения скорости гидролиза глюкозидазами. Было высказано предположение, что в переходном состоянии более предпочтительным является расположение полярных заместителей в аксиальном положении.

Стереоселективные реакции литийорганических соединений очень важны в органическом синтезе. Во всем мире около 10-ти ученых изучают закономерности этих реакций и двое из них приняли участие в симпозиуме. Объектом исследований профессора Ханса Райха (*Hans Reich*) из Мадисона (США) являются разделенные и контактные ионные пары. Его лекция "Строение и реакционная способность литийорганических реагентов: раскрытие эпоксидов и сопряженное присоединение" была уроком совмещения методов ЯМР и химических реагентов для выяснения структуры реакционных частиц в литийорганической химии. Х. Райх указал на все достоинства и сложности работы с литийорганическими реагентами. Среди них отмечались эффекты растворителей, региоселективность реакций, агрегация, ионные пары и механизмы реакций. На примерах литийорганических тиоацеталей исследована кинетика реакций и показаны возможности достижения полного разделения ионных пар. Показано, что нуклеофильность разделенных ионных пар намного выше таковой для контактных ионных пар, что ГМФА увеличивает концентрацию разделенных ионных пар и снижает кислотность Льюиса. Установленные закономерности проверены на примерах реакций алкилирования и сопряженного присоединения. Найдено, что литий не влияет на скорость уходящей группы в реакциях алкилирования. Продукты 1,4-присоединения получены как более стабильные в реакциях сопряженного присоединения при использовании разделенных ионных пар, тогда как контактные ионные пары дают преимущественно продукты 1,2-присоединения.

Лекция артистичного профессора Мигеля Юса (*Miguel Yus*) из Аликанте (Испания) на тему "Арилкатализируемое литиирование: новые синтетические приложения" показала возможности применения ароматических дианионов в синтезе различных классов органических соединений. В их числе: полиэферы, углеводы, стероиды. М. Юс – один из основоположников функциональных литийорганических реагентов, поэтому заметную часть в лекции занимал перевод литийорганических соединений на более селективные реагенты меди, цинка, титана и в последние годы никеля, содержащих функциональные группы. Профессор М. Юс закончил лекцию пословицей: "Учатся от учителей, много учатся от друзей, а больше всего от студентов".

Одним из достоинств симпозиума была стендовая сессия 20 студентов Литвы, Эстонии и Латвии. По просьбе организаторов пленарные докладчики с большим интересом и азартом вели дискуссии со студентами и оценили их знания химии, качество оформления стендового доклада и умение преподнести свои научные результаты. Лучшими были признаны Ольга Чубрик (*Olga Tšubrik*) из Тарту (Эстония), Эдита Валайтите (*Edita Valaityte*) из Каунаса (Литва) и Наталия Усачева из Риги. Жюри отдельно отметило группу молодых рижан: студентку Лауру Силе (*Laura Sīle*) и школьников Рейниса Данне (*Reinis Danne*) и Илону Ведзеле (*Ilona Vēdzele*). Таким образом, обе цели организаторов – дать возможность студентам услышать высококачественные лекции по современной органической химии и показать самих себя были достигнуты.

Открытое акционерное общество "Гриндекс" не только оказало финансовую поддержку, но и предоставило свои помещения для проведения симпозиума.

Д-р химии Петерис Трапенциерис
Президент Латвийского химического общества