

ХРОНИКА

ЧЕТВЕРТЫЙ ВАЛЬДЕНОВСКИЙ СИМПОЗИУМ В РИГЕ

15–16 сентября 2005 г. в Латвийском институте органического синтеза состоялся четвертый Вальденровский симпозиум по органической химии. Симпозиум был организован Латвийским химическим обществом, Латвийской Академией наук, Латвийским институтом органического синтеза и химическими факультетами Латвийского университета и Рижского технического университета. Спонсоры симпозиума – две ведущие фармацевтические компании Латвии – открытое акционерное общество "Гриндекс" (генеральный спонсор симпозиума уже в четвертый раз) и фармацевтическая фирма "Олайнфарм", которая поддержала организаторов вторично.

На четвертый симпозиум были приглашены в качестве лекторов латвийские химики, работающие за пределами Латвии.

В работе симпозиума активно участвовали студенты трех Балтийских стран – Латвии, Литвы и Эстонии.

К сожалению, начало учебного года и план лекций для студентов не позволили приехать всем приглашенным зарубежным латвийским химикам. По традиции лекцию прочел последний лауреат медали Паула Вальдена за 2003 г. – директор Латвийского Института органического синтеза профессор **Ивар Калвиньш**. Хочется отметить присуждение Большой медали АН Латвии за 2005 г. латвийскому химику из Мичиганского университета (США) профессору Эдвину Ведейсу.

Все лекции на симпозиуме были посвящены органическому синтезу, из них только три не содержали синтез и изучение гетероциклов. Профессор Тартуского университета Уно Мэорг (**Uno Mäeorg**) около десяти лет занимается химией гидразина. Одно из направлений исследований эстонских химиков связано с синтезом и использованием фосфониевых солей гидразина в качестве бисзащитных реагентов. Использование цинкорганических реагентов позволяет, в свою очередь, получить азосоединения из гидразинов, а триарилвисмут может быть использован в качестве малотоксичного реагента для арилирования по азоту.

Две лекции по медицинской химии были прочтены бывшими коллегами по лаборатории медицинской химии Латвийского института органического синтеза профессором **Иваром Калвиньшем** и доктором химии Артуром Гомцяном (**Arthur Gomtsyan**), ныне ведущим химиком фирмы Abbott Laboratories Inc. из США. Они представили циклы работ по изысканию новых ингибиторов рецепторов гистондеацетилазы и ванилоидного рецептора соответственно.

Три работы были посвящены каталитическим процессам. Так, обладатель престижного приза Лейбница 2006 г. в Германии профессор Ростокского университета, директор Института органического катализа

Матиас Беллер (**Matthias Beller**) прочел лекцию о гомогенном катализе от механических исследований до промышленного применения. Из лабораторий Беллера в производство химической индустрии Германии поступает по крайней мере один катализатор каждый год. Одна из

последних разработок его лаборатории относится к диадамантилалкилфосфинам, которые являются более объемистыми нежели ди-*трет*-бутилалкилфосфины, к тому же они не пирофорны и более устойчивы при хранении. Разработан новый подход к библиотекам катализаторов. Все упомянутые катализаторы используются в реакциях аминирования. Другими темами лекции были реакции карбонилирования, поскольку ароматические галогениды, в том числе хлориды, коммерчески более доступны, чем соответствующие карбоновые кислоты. В качестве примеров таких каталитических реакций приведены синтезы на основе 5-бром- и 6-броминдолов. Реакции протекают с простейшими катализаторами на основе палладия (например, ацетат палладия) в соотношениях катализатор–субстрат, 1:400. После добавления нуклеофилов в реакционной среде выделены соответствующие амиды в ряду 5- или 6-индолилкарбоновых кислот.

Два доклада были посвящены химии малых гетероциклов. Самый молодой из пленарных докладчиков и первый представитель Италии на симпозиумах Паула Вальдена профессор Луиджи Ваккаро (**Luigi Vaccaro**) из Университета Перуджи представил работу "Катализ в неординарной среде – "зеленый синтез" целевых молекул". Осуществлен цикл работ по раскрытию оксиранового цикла в присутствии катализаторов посредством различных нуклеофилов, в том числе галоген-, азот- и серо-содержащих. Сравнена каталитическая активность индиевых и медных катализаторов при различных значениях pH среды. Так, In катализаторы проявляют активность при pH 4, но теряют ее при pH 7, а Cu катализаторы активны при обоих значениях pH. Проведены реакции в ионных жидкостях и реакции без растворителей. Все упомянутые условия реакций служат в качестве неординарной среды и способствуют развитию познаний о дружелюбных окружающей среде реакциях. В группе Ваккаро развиты возможные комбинации каталитических реакций металл– NaBH_4 , *in situ* действием боридов металлов.

Профессор Питер Сомфай (**Peter Somfai**) из Королевского технического института в Стокгольме (Швеция) доложил об использовании аминспиртов и аминодиолов в синтезе природных и оригинальных веществ. Соединения обоих исходных классов легко синтезировать как из оксиранов, так и из азиридинов. Все эти соединения важны для синтеза новых синтетических блоков для боковой цепи таксола. Хиральные соединения пригодны для селективного синтеза новых гетероциклов в рядах оксазолидинов, пиразолидинов и пир-ролидинов.

Профессор Эдвин Ведыс (**Edwin Vedejs**, лауреат медали Паула Вальдена 1997 г.) из Анн-Арбора (США) прочел лекцию "Гидроборирование, направляемое гетероатомом". Исследования в области бор-органической химии часто интересовали профессора Ведыса. На этот раз он рассказал об исследовании комплексов аминов с BH_3 и использовании

этих комплексов в органической химии. Известна реакция комплекса амин– BH_3 с иодом и получен новый комплекс $\text{R}_3\text{N–BH}_2\text{I}$. Группа Ведыса нашла несколько катализаторов, хорошо проявивших себя в каталитических реакциях гидроборирования, например, DMAP–BH_3 с 3 мол% I_2 и изучила значение уходящей группы в комплексах $\text{Ru–BH}_2\text{X}$, устойчивых к действию кислорода.

В лаборатории профессора Эдмунда Лукевица докторскую степень по химии в середине 80-х гг. получил Владимир Геворгян (**Vladimir Gevorgyan**), ныне профессор Иллинойского университета в Чикаго (США). Его выступление в стенах родного института было интересным и волнующим как для самого лектора, так и для слушателей. Название лекции – "Новые методы катализа переходных металлов в синтезе гетероциклов" – наиболее точно отражает суть исследований, проведенных в лабораториях Чикаго. Блестящее выступление было посвящено применению ранее разработанной В. Геворгяном методики синтеза бензолов в реакциях тримеризации и применению [4+2]-циклоприсоединения в синтезе гетероциклов. Разработаны методы синтеза фуранов, пирролов и конденсированных пиррологетероциклов при использовании катализируемых переходными металлами реакций циклоизомеризации ацетиленовых кетонов и иминов. Конденсированные пиррологетероциклы удалось частично или полностью восстановить с помощью гетерогенного гидрирования или восстановлением по Берчу. В лекции было показано много интересных примеров в рядах фуранов и тиофенов, области исследований профессора Э. Лукевица в течение нескольких десятилетий. Интересная миграция обнаружена в фуранах при использовании триэтиламина или солянокислой соли триэтиламина.

Профессор РТУ Эрика Биздена может гордиться несколькими своими преуспевающими студентами. На этот раз ее бывший докторант из РТУ, а сейчас профессор Северовосточного университета в Бостоне (США) **Эрик Рознерс** представил цикл исследований: "Неионогенные аналоги РНК: стереоселективный синтез, биофизические свойства и биологическое значение". В группе Э. Рознера получают аналоги РНК с повышенной стабильностью, что достигается новыми фосфонат- миметиками. Синтетическая работа основана на 15–16-стадийном полном синтезе сахаров с использованием в качестве ключевой стадии ацил-перегруппировки Кляйзена. О высокой эффективности выбранных синтетических схем говорят высокие общие выходы (5–20% после 16 стадий). В работе использованы альтернативные пути синтеза как углеводов, так и нуклеозидов. Каждый химик гордится экспериментальными удачами и находками. Таких, в представлении Э. Рознера, было несколько: дебензилирование сахаров с помощью PCl_3 , а также обнаруженная устойчивость амидов в сухой смеси $MeOH/NH_3$ при комнатной температуре в течение 1 сут. В присутствии влаги амиды становятся неустойчивыми.

Были продолжены некоторые традиции предыдущих симпозиумов, например, стендовая сессия студентов трех Прибалтийских стран – Латвии, Литвы и Эстонии. На этот раз участие в стендовой сессии приняли 34 студента с 26 стендовыми рефератами. Другой хорошей традицией является жюри по оценке стендовых сообщений, в котором

охотно приняли участие все пленарные лекторы. Работы оценивались по дискуссиям со студентами, их знаниям английского языка и органической химии, а также оформлению работы. Среди докторантов наилучшей работой признана работа докторантки РТУ Иевы Яунземе (**Ieva Jaunzeme**). В группе магистрантов было представлено наибольшее количество работ – 13, в качестве наилучших были признаны две работы: обе представленные студентками РТУ – Лаурой Черновой (**Laura Černova**) и Татьяной Кукош

(**Tatjana Kukoša**). Среди бакалавров жюри как наилучшую отметила работу студента Латвийского университета Александра Прокофьева (**Aleksandrs Prokofjevs**). Все отмеченные жюри работы выполнены в лабораториях Латвийского института органического синтеза. Жюри также отметило высокий уровень большинства стендовых рефератов как по качеству, так по оформлению.

Организаторы выражают большую благодарность спонсорам симпозиума – публичному акционерному обществу "Grindeks", фармацевтической компании "Olainfarm" – и надеются на плодотворное сотрудничество в будущем. Следующий, пятый симпозиум, состоится в 2007 г.

Dr. chem. Петерис Трапенциерис,
президент Латвийского химического общества