

## К ОТКРЫТИЮ НОВОЙ ИМЕННОЙ РЕАКЦИИ

Премия имени А. Н. Несмеянова 2012 года присуждена учёным Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН: академику Борису Александровичу Трофимову, доктору химических наук, профессору Нине Кузьминичне Гусаровой и доктору химических наук Светлане Филипповне Малышевой за работу «Новый общий метод образования Р-С связи с использованием элементного фосфора и суперосновных сред: бесхлорный однокатализаторный синтез фосфорорганических соединений».

Г. Киселева «НВС»

Премия имени А. Н. Несмеянова присуждается отечественным учёным за выдающиеся работы в области химии элементоорганических соединений. Лауреатами в разное время были такие известные учёные как академики Ирина Петровна Белецкая, Мартин Израилевич Кабачник, Михаил Григорьевич Воронков, Генрих Александрович Толстик.

В основе нового метода получения соединений лежит реакция, всё чаще называемая сейчас в литературе реакцией Трофимова-Гусаровой. Именной реакция становится в том случае, когда на неё в своих статьях ссылаются многие учёные. Через какое-то время она заносится в энциклопедии, сборники именных реакций, и становится достоянием химической науки на все времена. Как, например, реакция пиррольного синтеза академика Трофимова, которая уже занесена в энциклопедии.

О сути своей разработки рассказывают Нина Кузьминична Гусарова и Светлана Филипповна Малышева.

### Сменим ядовитые соединения на нетоксичные

Всем понятно, что фосфорорганические соединения — это соединения, которые содержат фосфор. Они давно известны и введены в практику. Среди них — новые реагенты для тонкого органического синтеза, интермедиаты для получения полупроводниковых наноматериалов, лиганды для дизайна металлокомплексных катализаторов, люминофоры и нелинейно-оптические среды для оптоэлектронных устройств и сенсоров, эффективные и высокоселективные экстрагенты и флотореагенты, антипирены, снижающие горючесть полимеров, тканей и других материалов, а также потенциальные биологически активные вещества. Самая большая группа пестицидов (которых мы так пугаемся, но при этом активно их используем) — органические соединения, содержащие фосфор.



Ак. Б.А. Трофимов.

Получают фосфорорганические соединения, как правило, традиционными методами с использованием хлоридов

фосфора, которые, в свою очередь, синтезируют из элементарного фосфора и хлора. Ядовитый хлор и его соединения сейчас стараются исключить из всякого рода синтезов: лабораторных, малотоннажных и, конечно, промышленных. К тому же «хлорные» отходы содержат диоксины — страшные яды, действие которых сильнее цианидов, стрихнина, кураре. Накапливаясь в организме, диоксины вызывают злокачественные опухоли и другие заболевания. Поэтому развитию «бесхлорных» методов получения нужных веществ сейчас уделяется особое внимание. Даже при очистке питьевой воды всё чаще используют не хлор, а озон и другие менее опасные реагенты.



Д.х.н.  
Н.К. Гусарова.

Что касается синтеза фосфорорганических соединений, очень привлекательно получать их прямо из элементарного фосфора, минуя стадию его хлорирования. И лучше использовать для этого нетоксичный красный фосфор. Многие учёные и до нас пытались осуществить такие синтезы. Но особых успехов в этой области достигнуто не было, поскольку в обычных условиях красный фосфор инертен и не реагирует с органическими соединениями.



Д.х.н.  
С.Ф. Малышева.

Как же удалось нам активировать красный фосфор и использовать его в органическом синтезе? Это позволили сделать специальные сверхосновные катализаторы и реагенты, которые ввёл в тонкий органический синтез (прежде всего, на примере химии ацетиленов) и систематически разработал академик Борис Александрович Трофимов со своими учениками. Именно применение сверхосновных каталитических систем привело к открытию реакции Трофимова (пиррольный синтез), к открытию прямой реакции красного фосфора с органическими соединениями, а также других реакций и к созданию новых технологий, ценных продуктов и материалов.

За пиррольный синтез Борис Александрович недавно получил Государственную премию РФ. При вручении её в Кремле (а вручал её сам Президент РФ) диктор объявил, что «предложенный лауреатом высокоэффективный синтез пирролов вошёл в учебники ведущих мировых университетов как именная реакция Трофимова». А сейчас достойно отмечен (премией имени академика Н. А. Несмеянова) бесхлорный одnoreакторный синтез фосфорорганических соединений с использованием элементарного (красного) фосфора.

### **Новые экстрагенты, флотореагенты, негорючие материалы**

Поскольку мы умеем теперь легко получать ранее труднодоступные (или неизвестные) фосфорорганические соединения, стало возможным широко изучать их полезные свойства. Вместе с сотрудниками Института геохимии СО РАН созданы и внедрены в лабораторную аналитическую практику новые фосфорорганические экстрагенты благородных металлов и редких элементов.

В Институте химии и химической технологии СО РАН на основе синтезированных нами фосфорорганических соединений разработаны новые эффективные патентно-

защищённые реагенты-интенсификаторы для использования в процессах флотации сульфидных медно-никелевых руд, в том числе руд Октябрьского месторождения Норильского промышленного района.

В Восточно-Сибирском институте МВД России на основе фосфорорганических соединений созданы эффективные антипирены поливинилхлоридных пластизолой — вещества, снижающие горючесть полимерных материалов. Эти работы сейчас особенно актуальны с учётом возрастающего числа пожаров, когда горят современные здания и сооружения, начиненные полимерными покрытиями и материалами. Работы по направленному получению фосфорорганических антипиренов мы проводили также на основе контрактов с фирмами «БАСФ» (Германия) и «Самсунг» (Корея). Сейчас для «Самсунга» мы получаем новые фосфорорганические соединения для создания негорючих электролитов литиевых батарей.

### **Есть авторское право, патенты, но продаём идеи**

— Это один из самых больных для нас, и не только для нас, вопросов. В нашем институте много патентов. Мы могли бы их продавать, но нет в стране пока рабочих механизмов, позволяющих это делать. Поэтому, чтобы зарабатывать деньги для приобретения материалов и оборудования, мы заключаем хоздоговоры, как правило, с иностранными фирмами. Ведь бюджетные деньги идут в основном только на зарплату, а химикам для проведения экспериментов без реактивов, посуды и другого (хотя бы мелкого) оборудования никак нельзя.

Наши соединения не только широко используются как экстрагенты, флотореагенты и антипирены. На их основе созданы эффективные катализаторы различных реакций и технологических процессов. И для современных нанотехнологий эти соединения могут быть использованы. Например, как стабилизирующие матрицы, т.е. как основа для удержания элементов и структур в наноразмерном состоянии. Именно на наноразмерном уровне свойства (в первую очередь, всех интересуют, конечно, полезные) материалов значительно (иногда в сто крат) возрастают, а также появляются новые не менее значимые качества. И сейчас, когда многие фосфорорганические соединения стали доступны, их можно использовать в нанотехнологиях для создания магнито-оптических, полупроводниковых, фармакологически активных и других полезных веществ и материалов.

### **С чего всё началось**

В 1988 году Светлана Филипповна провела первую реакцию красного фосфора с фенилацетиленом в суперосновной каталитической системе и получила тристирилфосфин, ранее практически неизученное соединение. Сейчас совместно с сотрудниками Института кинетики и горения СО РАН на основе тристирилфосфина создан новый эффективный палладиевый катализатор фундаментальной химической реакции — реакции Соногашеры. Тристирилфосфин используют также в Институте геохимии СО РАН для определения низких концентраций благородных металлов в геологических образцах. Сегодня уже защищено 14 диссертаций, посвященных разработке и развитию новой реакции. Трое наших учеников, кандидатов наук — С. Н. Арбузова, Б. Г. Сухов и А. В. Артемьев скоро станут докторами наук.

Новая реакция красного фосфора с органическими соединениями в присутствии сверхоснований позволяет получать строительные блоки для дальнейшего синтеза,

т.е. первоначальные кирпичики для построения более сложных структур и создания новых ценных материалов. Эти работы получили развитие и на международном уровне. Кроме упомянутых уже фирм «БАСФ» и «Самсунг», проводились исследования с Утрехтским университетом (Голландия). Сейчас получен совместный грант РФФИ с Тайваньским университетом, где в прошлом году побывал наш сотрудник к.х.н. В. А. Куимов. Кстати, Тайваньский университет оборудован во много раз лучше, чем наш институт, а его сотрудники имеют возможность покупать очень дорогие реактивы, что позволяет проводить сложные эксперименты, которые нам зачастую недоступны.

И тем не менее у нас, а точнее, у Бориса Александровича, много новых идей, которые позволяют на основе доступных и дешёвых исходных реагентов открывать новые реакции и создавать оригинальные подходы к синтезу ценных соединений. Он умеет заразить своей увлеченностью, вдохновить на самые сложные и неожиданные эксперименты.

### **Некоторые моменты биографии**

Обе наши героини — Н. К. Гусарова и С. Ф. Малышева — сибирячки, учились в Иркутском университете на химическом факультете. У Нины Кузьминичны мама, брат были химиками, можно сказать, династическая направленность. А Светлана Филипповна в химию пришла случайно. Хотела быть медиком (и сейчас частенько дает полезные советы друзьям, как лечить те или другие недомогания), но на вступительных экзаменах в мединститут поставили четвёрку по химии, объяснив, что «слишком много поступающих, резерв пятерок уже исчерпан». Предложили учиться на санитарно-гигиеническом факультете, но она отказалась. Пришла в ИГУ поступать на математику, но деканат был закрыт. Встретила знакомого студента химфака, который и уговорил её («У нас так интересно!»). Так и оказалась на химическом факультете (вечернее отделение), думала со временем перевестись. Но когда пришла в Институт химии им. А. Е. Фаворского, то и думать об этом забыла. «Такие люди интересные кругом, такие синтезы захватывающие! Сразу попала в большую науку к Борису Александровичу».

— Вот такие специалисты, преданные химии, стоят у тяги, новые соединения «варят», реакции открывают, — резюмировала Нина Кузьминична. — В институте, в лаборатории есть таланты, идеи, прекрасные экспериментаторы. Неслучайно наш институт считается одним из крупнейших центров фундаментальных исследований в области органической и элементоорганической химии в России.

### **Почти шесть килограммов трудов!**

Именно столько весила посылка, направленная в экспертную комиссию и бюро Отделения химии и наук о материалах РАН на рассмотрение при представлении на премию. В ней были копии главы в книге, 12 обзоров и около 200 статей, опубликованных в ведущих отечественных и международных журналах, копии 11 патентов, полученных по материалам работы. Такой объём представленных материалов не мог не убедить самых притязательных экспертов. В представлении на премию, в частности, было сказано: «Это новое научное направление в химии элементоорганических соединений (и конкретно в химии фосфора) стимулировало параллельные исследования на международном уровне. Авторы данного цикла работ занимают одну из лидирующих позиций в химии фосфорорганических соединений, объективно являясь пионерами нового безопасного, экологичного (бесхлорного) и технологически реального метода образования связи углерод-фосфор,

открывающего путь к ранее труднодоступным, но потенциально ценным классам органических соединений фосфора».