

ДЕНЬ ХИМИКА

Мой органический синтез



Академик Б.А. Трофимов

Впервые я заинтересовался химией в школе. Яркий и талантливый учитель химии Владимир Захарович Коган открыл мне — 12 летнему мальчику — чарующий и загадочный мир молекул, атомов и электронов. Невидимые и в тоже время вездесущие, они, оказывается, основа всего, что нас окружает — солнца, луны, звезд, ветра, дождя, снега, цветов, а также меня самого, моих мыслей, устремлений и памяти...

Памяти, которая часто возвращает меня в детство, в забайкальский город Читу, где я родился в далеком 1938 году. Память рисует мне разные картины, часто это розово-фиолетовые сопки, покрытые весной цветущим багульником. Я вспоминаю голубовато-серебристый отблеск луны на бархатном зимнем небе и ослепительные искорки снежинок, мою молодую (очень молодую) маму. Она, радостно смеясь, бежит и тащит за собой санки. В них я — трёхлетний (а, может быть, четырёхлетний) ребенок... И всё это — игра, причуды и фантазии молекул, их метаморфозы, подчиняющиеся Божественным Законам. Я хотел знать эти законы. Я мечтал проникнуть во внутреннюю жизнь молекул и понять их поведение. Зачем? Чтобы самому создавать новые молекулы, ещё неизвестные людям, соединять эти молекулы друг с другом и получать неизвестные вещества с неизвестными свойствами.

Первый, очень простой химический синтез, проведенный в школе (реакция «Серебряного зеркала» — сегодня мы относим такие синтезы к нанотехнологиям), позволил мне, мальчику, почувствовать себя настоящим творцом. Затем был ацетилен, получаемый из карбида кальция, его крайне взрывоопасные смеси с воздухом, его взрывчатые медные и серебряные производные, домашний порох и динамит и многие другие опасные, но захватывающие вещи. Бог хранил меня. Мои занятия были настоящей головной и сердечной болью для моей семьи и беспокойством для соседей. Но это было действительно потрясающее!

Неудивительно, что профессией я выбрал химию. Окончив школу с золотой медалью, поступил в Иркутский государственный университет. Конечно, на химический факультет. Удача сопутствовала мне. Моя научная деятельность началась на стыке химии природных соединений (фенолов) и ацетилена (моя первая детская любовь) под руководством профессора Анастасии Васильевны Калабиной, добрейшего человека. Её исследования относились к классической русской химической школе, созданной академиком Алексеем Евграфовичем Фаворским. Она представила меня профессору Михаилу Федоровичу Шостаковскому, знаменитому ученику академика Фаворского. Позднее я познакомился с семьей Фаворских в Ленинграде, с его дочерьми — профессорами Татьяной Алексеевной и Ириной Алексеевной (выдающимися химиками-органиками) и с внуком академиком Фаворского — Иваном Никитичем Домининым (ныне профессор, активно работает в области химии ацетилена). Тогда я был частым гостем Ленинградского университета,

консультировался у профессора Татьяны Ивановны Темниковой — тоже ученицы Алексея Евграфовича. Её учебники по теоретической органической химии до сих пор остаются непревзойденными. Таким образом, я оказался под влиянием идей, воззрений и традиций лучших представителей российской химической науки.

В 1961 году я окончил Иркутский государственный университет с отличием. Моя дипломная работа, выполненная под руководством профессора А.В. Калабиной, была посвящена винилированию фенолов ацетиленом под давлением. Мы впервые синтезировали арилвиниловые эфиры в водной среде. Тогда для всех это было необычно и неожиданно (в то время фенолы винилировали в диоксане). Сегодня любой органический синтез в водной среде расценивается как вклад в «зелёную химию». После окончания университета меня приняли в Иркутский институт органической химии Сибирского отделения АН СССР, тогда только что организованный М.Ф. Шостаковским, где работаю до сих пор. Теперь это Институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

Четыре года спустя я защитил кандидатскую диссертацию, посвященную химии виниловых эфиров гликолей. Целью моего исследования была разработка безртутного синтеза ацетальдегида через виниловые эфиры этиленгликоля. Цель была успешно достигнута. На заводе синтетического каучука в г. Темиртау (Северный Казахстан) была запущена опытно-промышленная установка получения ацетальдегида по новой технологии (100 т/год). Наметились реальные пути решения острой экологической проблемы, связанной с хроническим отравлением ртутью рабочих завода и загрязнением окружающей среды. В итоге в Советском Союзе появилось первое промышленное производство виниловых эфиров гликолей и, несколько позже, бутилвиниловых эфиров. В мире тогда это было второе производство такого профиля (ещё одно было в Германии).

Мы доказали, что в сильноосновных (суперосновных) средах ацетилен дополнительно активируется, а его реакции с анионами ускоряются на много порядков. Так была сформулирована концепция суперосновности. Суперосновность рассматривалась как «зеркальное отражение» суперкислотности — тогда уже хорошо известного феномена. Это, в свою очередь, способствовало открытию и разработке серии новых общих реакций и методов, введенных в органический и элементоорганический синтез целого ряда разнообразных строительных блоков и реагентов, обогащения химии полимеров новыми функциональными мономерами. Формировались эффективные, ранее неизвестные методологии получения биологически активных веществ (лекарств и препаратов для сельского хозяйства), а также материалов для передовых технологий.

Докторскую диссертацию я защищал в Ленинградском университете (1970 г.) в возрасте 32 года. Может быть, поэтому учёный совет назначал мне оппонентов особенно придирчиво. Сегодня я окружен профессорами, докторами и кандидатами наук, а также аспирантами и студентами. Среди них известные учёные (не только в стране, но и в мире) — виртуозы органического синтеза, создатели захватывающих химических новелл, архитекторы новых необычных молекул. Вместе мы — крупная научная школа России, признанная на государственном уровне и поддерживаемая грантом Президента РФ. В нашей школе 25 профессоров и докторов и около 80 кандидатов наук.

Стиль научных исследований в нашем окружении — это всегда коллективное творчество, своего рода непрерывная мозговая атака. Мы с лидерами основных научных направлений совместно формулируем задачи (идеи). Однако и молодые учёные, аспиранты и студенты принимают участие как в обсуждении текущих результатов, так и в дальнейшей модификации первоначальной идеи. Это происходит и в лаборатории (прямо у тяги), и во время еженедельных научных семинаров. Научно-исследовательская работа у нас неотделима от учёбы. Я не знаю лучшего способа обучения аспирантов и молодых

сотрудников, нежели тот, когда профессора делятся своими знаниями, опытом и интуицией с молодежью, используя конкретные результаты эксперимента.

И советую молодым: ищите необычное, неожиданное, экстраординарное в любом обычном эксперименте. Никогда не выбирайте нежелательный продукт — за ним может стоять открытие. Обращайте внимание на любое неизвестное побочное соединение — это индикатор новой реакции. В этом отношении поучительна история открытия нового синтеза пирролов (сегодня известного как реакция Трофимова). В начале 70-х годов я попросил Альбину Ивановну Михалеву (ныне профессора) провинилировать ацетиленом оксим циклогексана. Она получила продукт, который не имел ничего общего с ожидаемым виниловым эфиром. Нашим первым желанием было выбросить его, но более тщательное изучение показало, что полученное соединение представляет собой N-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндол — абсолютная неожиданность! Дальнейшие исследования, распространенные на другие кетоксимы, подтвердили, что мы открыли новый общий метод синтеза пирролов, обладающий очень высокими препаративными характеристиками.

Другой случай: винилирование сероводорода с целью получения дивинилсульфида, перспективного мономера и сшивающего агента. В 30-е годы крупнейший мировой авторитет в области химии ацетилена Вальтер Реппе (Германия) не смог осуществить эту реакцию. Но оптимизация этой реакции с использованием суперосновных условий (Светлана Викторовна Амосова, ныне профессор) в конце концов привела к почти количественному выходу дивинилсульфида. В результате химия дивинилсульфида и родственных соединений получила мощный импульс для дальнейшего развития. Основываясь на фундаментальных предположениях, мы пришли к выводу, что такие элементы, как сера, селен и теллур могут расщепляться супероснованиями, давая при реакции с ацетиленом соответствующие дивиниловые производные. Так и произошло. С тех пор ранее недоступные ценные реагенты для тонкого органического синтеза можно синтезировать в промышленном масштабе.

Возник вопрос — а как будет вести себя в этих условиях элементный фосфор? Эксперименты, проведенные профессором Ниной Кузьминичной Гусаровой, показали, что прямое винилирование элементного фосфора в присутствии супероснований действительно может быть успешным. Это открыло новый, более прямой и экологически безопасный путь для получения потенциальных лигандов для металлокомплексных катализаторов, а также новых фосфорорганических реагентов. Сейчас всё чаще эту реакцию начинают называть по имени её открывателей (реакция Трофимова — Гусаровой).

Наша научная интересы и усилия продолжают концентрироваться в области химии ацетилена и смежных направлений. Но почему ацетилен? Дело в том, что это наиболее универсальный строительный блок, применяемый в органическом и элементоорганическом синтезе. До 70-х годов ацетилен представлял собой основное химическое сырьё, однако впоследствии он был заменен на более дешёвый этилен. Но в настоящее время становится очевидным, что время дешёвого этилена проходит. Ацетилен можно производить не только из нефти и газа, но и из угля (запасы последнего почти не затронуты), поэтому он имеет все шансы вернуться в большую химию. В тонком же органическом синтезе он никогда не терял своих лидирующих позиций.

Мне кажется, что мы вправе считать, что наша школа внесла заметный вклад в отчетливую и мировую науку, более конкретно, — в органический синтез. Важно, что нами предложены и развиты научные принципы оригинальных методов органического и элементоорганического синтеза на основе ацетилена. Созданные нашей школой методы органического синтеза являются энерго- и ресурсосберегающими. Одно из главных достижений нашей школы — систематическое развитие нового высокоэффективного одно-

реакторного синтеза пирролов (фундаментальных структурных единиц важнейших жизнеобеспечивающих систем — хлорофилла, гемоглобина, многих лекарственных препаратов) из кетонов и ацетилена (через кетоксимы). Эта реакция сейчас находит все большее применение в синтезе органических полупроводников, электро- и фотохромных материалов, сенсоров и оптоэлектронных устройств. На её основе разработана первая в мире технология получения синтетического индола из циклогексана и ацетилена. Проектируется опытно-промышленное производство индола мощностью 200 тонн в год. Технология позволяет одновременно получать тетрагидроиндол (сейчас чрезвычайно дорогостоящий реактив), его производные, производство которых нигде в мире ещё не налажено.

Наши суперосновные каталитические системы и реакционные среды впервые позволили разработать технологически ориентированные методы синтеза фосфор-, серо-, селено- и теллуриорганических соединений прямыми реакциями. В итоге синтезированы новые перспективные мономеры — предшественники ранее неизвестных полимеров, лиганды для металлокомплексных катализаторов, прекурсоры наноструктурированных материалов для современных технологий, компоненты литиевых и полимерных цинковых аккумуляторов для электромобилей, огне- и пламезащитных покрытий и материалов.

Нашей школой разработаны и реализованы (в 70—90 гг.) на стендовых и пилотных установках, в опытно-промышленном и промышленном масштабах новые высокотехнологичные методы синтеза виниловых эфиров спиртов, моновинилового эфира этиленгликоля, дивинилового эфира диэтиленгликоля, тетравинилового эфира пентаэритрита, виниловых эфиров моно-, ди- и триэтилоламина, ацетиленовых спиртов, N-винилтетрагидроиндола, N-винилкарбозола, дивинилсульфида, а также новых веществ и материалов на их основе для различных отраслей народного хозяйства и оборонной промышленности. На нынешнем инновационном подъеме в стране все указанные технологии могут быть вновь востребованы, восстановлены и усовершенствованы.

В последнее время мы принципиально дополнили фундаментальную химию кросс-сочетания ацетиленов с гетаренами. Нами открыт новый класс реакций кросс-сочетания, протекающих на активных поверхностях широкодоступных оксидов металлов и солей. Эти результаты находятся в русле двух научных направлений, недавно отмеченных Нобелевскими премиями.

Созданные нами методологии органического и элементоорганического синтеза получили мировой резонанс. Нашими сотрудниками выполнялись и выполняются международные проекты и контракты с фирмами и университетами Германии (БАСФ), Кореи (Самсунг), США (Молтех-Сайон Пауэр; PPG), Франции (Институт д'Аламбера), Испании (материаловедческий центр СИДЕТЕК), Китая (Институт химии Академии наук КНР). В настоящее время мы приглашены работать по международному проекту Европейского экономического сообщества (ПолиЗион), направленного на создание полимерного цинк-ионного аккумулятора на ионных жидкостях для экологически чистых электромобилей. Во всем мире органический синтез на базе ацетилена продолжает развиваться, привлекая к себе все больше энтузиастов, влюбленных в химию.

В этом повествовании о моем пути в науку, в котором, как в потоке сознания, переплетаются далёкое и близкое, я постарался выразить свое отношение к моей химии, к моему органическому синтезу. Конечно, у каждого химика есть свой взгляд на органический синтез. Но я говорю здесь именно о моём органическом синтезе, который всегда был и остается для меня не только наукой, но и искусством, поэзией, музыкой, источником радости и вдохновения. Он помогает мне лучше познать красоту и совершенство мира, его гармонию и где-то, в чем-то, на чуть-чуть почувствовать себя допущенным в Лабораторию Создателя.

Фото В. Короткоручко