

# НАУКА И ЖИЗНЬ

**№ 11**

• Высшая оценка —  
расшифровке генов  
древних человечеств

2022 • Квантовая механика «легализована» Нобелевским комитетом  
ещё раз • Слово «клик» (то есть в  
один щелчок, легко и просто) объясняет сложную химическую суть,  
увенчанную научной премией № 1  
• Галактики: восхищаясь, наблюдать и изучать!

ISSN: 1683-9528



## В НОМЕРЕ:

<b>Нобелевские премии 2022 года</b>	<b>«УМА ПАЛАТА»</b> Познавательно-развивающий раздел для школьников
К. СТАСЕВИЧ — Гены древних людей ..... 2 А. БУЖИЛОВА, акад. — Палеогенетика — это окно в будущее (записала Н. Лескова) ..... 13 А. ПОНЯТОВ, канд. физ.-мат. наук — Квантово-запутанная премия. От невероятного эффекта до технологии ..... 18 Н. КОЛАЧЕВСКИЙ, чл.-корр. РАН — «Альберт, ты не прав» (записала Н. Лескова) ..... 31 М. АБАЕВ, канд. хим. наук — Раз, два и синтез, или Ещё раз о «рукопожатии» в науке ..... 34 П. ПОСТНИКОВ, докт. хим. наук — Химия в один клик (записала Н. Лескова) ..... 39	А. СДОБИНА — Из жизни галактик (81). Ответы и решения (89). К. СТАСЕВИЧ — Зачем обоняние лёгким (90). А. НОСОВ — Грибной деликатес для Барона. Медвежье пристрастие (невыдуманные рассказы) (95).
Бюро иностранной научно-технической информации ..... 14 Рефераты (подготовил А. Ашкинази) ..... 32	Н. ШЕВЫРЁВА — Сумах — красный, коварный, пряный... ..... 98
<b>Вести из лабораторий и экспедиций</b>	А. ПОДДЬЯКОВ, докт. психол. наук — Циклы из игрушечных обезьянок и игровые кубиков ..... 104 В. МАКСИМОВ, канд. филол. наук — Из истории фамилий ..... 106 В. ФЕДОРЧЕНКО — В саду «чёрный рак»: Что дальше и возможно ли существование сада? ..... 110 С. ГОЛОВИН, докт. с.-х. наук — Чёрный рак или цитоспороз яблони? ..... 112 Маленькие хитрости ..... 116 Ответы на кроссворд с фрагментами ..... 117 Кроссворд с фрагментами ..... 118 И. ВЕРЕСНЕВ — Масштаб проблемы (фантастическая повесть) ..... 120 Новые книги ..... 131 Н. КАДЕТОВ — Десять лет на горячих болотах ..... 132 Ю. ФРОЛОВ — Ботаническая металургия ..... 143
<b>НА ОБЛОЖКЕ:</b>	
1-я стр. — Дельта реки Лены. Дельты рек, как и деревья, на которые они похожи, — яркие примеры природных фрактальных объектов, а фрактальные объекты — предмет изучения не только математиков, но и физиков. Источник: Landsat, USGS EROS Data Center, PD. (См. статью на стр. 56.) Внизу: Крысиний обонятельный нейрон. Фрагмент электронной микрофотографии. Источник: Isaeßer R., Paysan J. BMC Neurosci 8 (Suppl 3), S1 (2007). (См. статью на стр. 90.) 4-я стр. — Осень. Что добавить к этому слову? Только впечатления, которым несть числа... Фото А. Лисинского.	

**НАУКА И ЖИЗНЬ®**  
**№ 11**      **НОЯБРЬ**      **2022**  
 Журнал основан в 1890 году.  
 Издание возобновлено в октябре 1934 года.

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ПОПУЛЯРНЫЙ ЖУРНАЛ

Среди... дураков, которые обычно читают мало, выделяется особая категория, читающих всё, это дураки набитые, — так, кажется, говорила Тэффи... Шутки шутками, а профессионалов создаёт только количество и качество полученной ими информации, в том числе поглощённых ими книг. Если книги подобраны правильно — мы получаем профессионала высочайшего класса. Например, учёного. И если про профессиональные книги всё понятно, то вопрос, какие художественные произведения помогут учёному стать учёным, дискуссионный, но не менее важный. По-моему, в списке книг, которые каждый учёный (во всяком случае, российский) обязан прочитать, должен быть «Зубр» Даниила Гранина. Очень глубокая книга! Её не так просто «переварить», а мне она дала легкость, поскольку такой «Зубр» всю мою научную жизнь у меня перед глазами — это мой учитель академик Трофимов.

Борис Александрович — абсолютно классический академический учёный. Энциклопедические знания, методическая подкованность, общая эрудированность и глубокое понимание основополагающих законов химии — это всё о нём. Классик, развивший мощнейшее направление, создавший успешную школу и сохранивший институт в тяжелейшие годы (он стал директором в 1994 году).

## В МИРЕ МОЛЕКУЛ: И ОЧАРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕС

Иногда меня спрашивают, как вы стали химиком. В самом деле, как?

### МОЁ ЗНАКОМСТВО С НАУКОЙ ХИМИЕЙ

Впервые я заинтересовался химией в школе, в чём была заслуга моего замечательного учителя Владимира Захаровича Когана, который открыл мне — 12-летнему мальчику — чарующий и загадочный мир молекул, атомов и электронов. Невидимые и в то же время вездесущие, они, как я уже тогда понял, составляют основу всего, что нас окружает. Солнца, Луны, звёзд, ветра, дождя, снега, цветов, а также моего собственного тела, моих мыслей, устремлений и памяти... Память, которая возвращает меня в детство, в забайкальский город Читу, где осел в годы революции мой дед — инженер-строитель Транссиба и где я родился в далёком 1938 году. Память рисует мне картины розово-фиолетовых сопок, покрывающихся во время короткой забайкальской весны диким цветущим рододендроном (сибирским багульни-

ком). Вспоминаю голубовато-серебряный отблеск луны на бархатном зимнем небе и ослепительные искорки снежинок, мою молодую — очень молодую маму, которая, радостно смеясь, бежит и везёт за собой санки, в которых сижу я — трёх- (или четырёх?) летний мальчик...

И всё это — игра, причуды и фантазии молекул, их метаморфозы, подчиняющиеся Божественным законам. Мне захотелось узнать эти законы. Я мечтал проникнуть во внутреннюю жизнь молекул и понять их поведение. Зачем? Чтобы самому создавать новые молекулы, ещё не известные другим людям, соединять эти молекулы друг с другом и получать неведомые вещества и материалы с неизвестными, но полезными свойствами.

Первый опыт очень простого химического синтеза, проведённый в школе (реакция «серебряного зеркала» — сегодня мы относим такие реакции кnano- или золь-гель-технологиям), позволил мне, мальчику, почувствовать себя настоящим творцом. Затем был ацетилен, получа-

...Почему-то, когда говоришь о Борисе Александровиче, на языке постоянно вертятся какие-то штампы — про то, что мы забрались так высоко, потому что стоим на плечах Колоссов, про «ламповую» науку и образ Филиппа Филипповича Преображенского и прочее такое. И для меня в этом тоже есть фундаментальность образа Бориса Александровича Трофимова — не каждому дано выступать иллюстрацией классических образов и понятий. Подробнее о нём, чем он сам о себе, никто не расскажет, поэтому мне лучше завершить вступление, чтобы никого не утомить. Я лишь обращаю внимание на то, что на примере академика Трофимова чётко прослеживается, насколько мало просто иметь талант и каких поразительных высот позволяет добиться талант, помноженный на колоссальную работоспособность.

Я очень благодарен судьбе, что могу назвать такого «Зубра» своим Учителем!

Андрей ИВАНОВ, доктор химических наук, директор Института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН (г. Иркутск).

### ● МОНОЛОГИ О НАУКЕ И ЖИЗНИ

## ВЛАСТЬ КОГО СИНТЕЗА

Академик Борис ТРОФИМОВ,  
научный руководитель  
Иркутского института химии  
им. А. Е. Фаворского СО РАН.

емый из карбида кальция, его крайне взрывоопасные смеси с воздухом, его взрывчатые медные и серебряные производные, домашний порох и динамит и многие другие опасные, но очень захватывающие вещи. Господь хранил меня. Надо ли говорить, что мои занятия были настоящей головной и сердечной болью для моей бабушки, которая страдала астмой и не переносила химические запахи. Но опыты казались мне действительно потрясающими!

Неудивительно, что профессией я выбрал химию. Прошли годы, но я до сих пор верю, что химия, и особенно органический синтез, является наиболее захватывающей, созидающей и плодотворной сферой человеческой деятельности, граничащей с искусством (музыкой, поэзией, живописью), требующей не только знаний, но вдохновения и интуиции. Действительно, получение нужной молекулы, обладающей нужными свойствами, или осознание того, каким образом сложное природное соединение может быть собрано из более простых, — задачи, которые приближают нас к Лаборатории Создателя.

Окончив школу в городе Иркутске (тогда семья уже переехала в Иркутск), я поступил в Иркутский государственный университет, конечно, на химический факультет. Тогда золотому медалисту были открыты двери любого вуза Москвы и Ленинграда — принимали без экзаменов. Но я решил остаться в Иркутске, хотя неплохо знал Москву и Ленинград, часто проводил там летние каникулы у своих родственников. Кажется, меня — провинциала — както задавило благополучие метрополии. Но сейчас, побывав во многих столицах мира, считаю Петербург и его окрестности самыми прекрасными на свете. Нередко вспоминаю сфинкса «с выщербленным лицом» на Университетской набережной, «пять углов», где неподалёку на Загородном жила моя тётя, скульптурную группу коней и атлетов Клодта на Аничковом мосту через Фонтанку, собор на Владимирской площади, куда ходил молиться Достоевский, живший поблизости. →

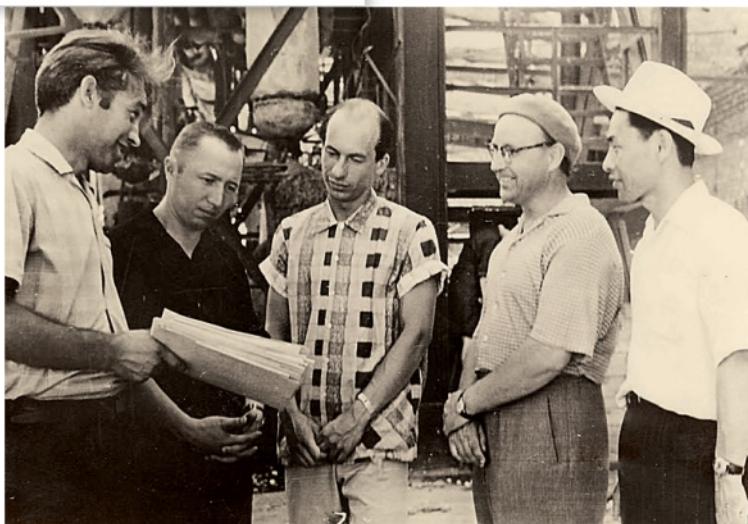
## ВО ВЛАСТИ ПЕРВЫХ УСПЕХОВ

Моя научная деятельность началась на стыке химии ацетилена (моя первая детская любовь) и угля под руководством профессора Анастасии Васильевны Калабиной, добрейшего человека, которого я когда-либо встречал. Она принадлежала к знаменитой отечественной химической школе, созданной академиком Алексеем Евграфовичем Фаворским. Анастасия Васильевна представила меня профессору Михаилу Фёдоровичу Шостаковскому, прославленному представителю школы Фаворского. Позднее я познакомился с семьёй Фаворского в Санкт-Петербурге (тогда Ленинграде) — с его дочерьми, профессорами Татьяной Алексеевной и Ириной Алексеевной (выдающимися учёными-химиками) и с внуком академика Фаворского, профессором Иваном Ни-

китовичем Домниным, который активно работал тогда в области химии ацетилена и малых циклов. Тогда же я познакомился с профессором Татьяной Ивановной Темниковой — ведущим теоретиком органической химии, автором фундаментальных учебников, по которым училась вся страна. Она тоже была ученицей Алексея Евграфовича Фаворского. Много добра мне сделал профессор Ленинградского химико-технологического института, член-корреспондент АН СССР Анатолий Александрович Петров, который стал одним из моих оппонентов, когда я защищал в 1970 году докторскую диссертацию в Ленинградском университете. Мог ли я предположить тогда, что через много лет меня изберут почётным профессором химического факультета этого университета?

Таким образом, я оказался под сильнейшим влиянием идей, методологий и традиций лучших представителей российской химической науки, а также под чисто человеческим обаянием этих замечательных и добрых людей, элиты отечественной химии и культуры. Я старался всё впитывать как губка, перенимал экспериментальные и методологические

Завод синтетического каучука (г. Темиртау, Казахстан), опытно-промышленный цех безртутного синтеза уксусного альдегида из ацетилена через виниловые эфиры гликолей. Обсуждаются последние результаты. В центре — Б. А. Трофимов, второй слева — главный инженер завода Р. Д. Якубов. 1963 год.



навыки, мастерство и образ мышления, которыми так щедро одаривали меня мои прославленные учителя.

Моя дипломная работа была посвящена введению двойной связи в фенолы (их винилированию) под действием ацетилена под давлением. Результаты этих исследований позволили впервые осуществить эффективный синтез ароматических виниловых эфиров в водной среде, можно сказать, некое начало «зелёной химии» (в то время такие реакции проводились в растворе диоксана). С тех пор теория реакционной способности органических соединений, механизмы химических реакций, электронная и конформационная структура молекул, которые я старательно изучал, в том числе консультируемый Татьяной Ивановной Темниковой, помогали мне не потерять ориентиры в океане химических превращений.

Через четыре года после окончания университета я защитил кандидатскую диссертацию в Иркутском университете, посвящённую хими виниловых эфиров гликолов. Работа была выполнена под руководством профессора Михаила Фёдоровича Шостаковского, ближайшего ученика академика Фаворского, и профессора Александра Спиридовоновича Атавина, тоже ученика академика Фаворского. Целью моего исследования была разработка безртутного синтеза уксусного альдегида на основе виниловых эфиров этиленгликоля (задача, уже определённо относящаяся к «зелёной» химии, а это были ещё 1960-е годы). Цель была успешно достигнута. На заводе синтетического каучука в Темиртау (Северный Казахстан) был запущен опытно-промышленный цех (100 т/год с 14-метровыми колоннами-реакторами). Открылись перспективы решения проблемы загрязнения ртутью в регионе. Впервые в Советском Союзе появилось промышленное производство виниловых эфиров гликолов и, позднее, бутилвинилового и изобутилвинилового эфиров при атмосферном давлении ацетилена. В то время это был второй завод такого профиля в мире (первый — в концерне BASF в Германии). Все эти работы проводились в Иркутском институте органической



Концерн BASF (г. Людвигсхафен, Германия), где шло производство наукоёмких продуктов ацетиленовой химии, в частности, разрабатывался новый синтез ацетиленовых эфиров. На фото в центре — Борис Александрович Трофимов, слева — начальник производства Рудольф Лоренц. 2004 год.

химии, который был основан Михаилом Фёдоровичем Шостаковским.

## КЛЮЧ К НОВЫМ РЕАКЦИЯМ. СУПЕРОСНОВНЫЕ СРЕДЫ И КАТАЛИЗАТОРЫ

Я и мои сотрудники (мне доверили руководить большой научной группой) доказали, что ацетилен может быть дополнительно активирован, а его реакции с анионами, в том числе, с анионами спиртов, могут быть существенно ускорены в сильноосновных (суперосновных) средах. Это привело к оформлению концепции суперосновности (основности, более высокой, чем обычная) как «зеркального отражения» суперкислотности (необычно высокой кислотности), тогда уже выдвинутой нобелевским лауреатом Джорджем Ола, и к регулярному применению (нашим коллективом) суперосновных катализаторов и реагентов в химии ацетилена и, в более широком плане, в химии ненасыщенных (содержащих двойные и тройные связи) гетероатомных соединений. →

Это, в свою очередь, способствовало открытию и разработке серии новых общих реакций и методов, введению в органический и элементоорганический синтез целого ряда разнообразных строительных блоков и универсальных реагентов, пригодных для построения новых сложных молекул, обогащению химии полимеров новыми функциональными мономерами, создало фундамент для получения неизвестных ранее материалов.

Стилем исследовательской работы нашей команды всегда было коллективное творчество, своего рода непрерывная мозговая атака. Сегодня наша лаборатория включает 48 учёных, в том числе 11 профессоров и докторов наук, 30 кандидатов наук. Конкретные исследовательские задачи (общие направления задаются Академией наук и соответствуют мировым тенденциям развития органического синтеза) обычно формулируются коллективно, совместно с руководителями групп и ведущими сотрудниками. Кроме фундаментального направления эти задачи имеют, как правило, практический смысл (прекурсоры лекарств, новые мономеры, материалы для ИТ-технологий). Каждый член коллектива принимает участие как в решении поставленных задач в ходе обсуждения текущих результатов, так и в выдвижении новых идей — либо на рабочем месте (часто прямо у вытяжного шкафа), либо во время еженедельных лабораторных семинаров. В то же время это и учебный процесс. Я не знаю лучшего способа обучения молодых учёных и аспирантов-химиков, нежели тот, когда профессора делятся своими знаниями, опытом и интуицией с молодёжью, используя конкретные, возникающие в ходе эксперимента, ситуации, совместно решая методические проблемы.

Мы советуем молодым всегда одно и то же: ищите необычное, неожиданное, экстраординарное в любом обычном эксперименте. Не всегда следует выбрасывать нежелательный продукт — за ним может стоять открытие. Обращайте внимание на любое неизвестное побочное соединение — не исключено, что это индикатор новой реакции.

В этом отношении поучительна история открытия нового синтеза пирролов (который вошёл в монографии и справочники<sup>1, 2</sup>). В начале семидесятых годов я попросил кандидата химических наук Альбину Ивановну Михалёву (позже профессора) получить из оксисма циклогексанона (основное исходное сырьё в производстве капролактама и полiamидных смол) его виниловый эфир. Она получила продукт, который не имел ничего общего с ожидаемым виниловым эфиром. Нашим первым порывом было выбросить его, но более тщательное изучение показало, что полученное соединение представляет собой винилтетрагидроиндол — абсолютная неожиданность! Дальнейшие исследования с привлечением других аналогов оксисма циклогексанона (доступные соединения, близайшие производные кетонов) подтвердили, что мы открыли новый общий метод синтеза индолов и пирролов (ароматических пятичленных азотистых гетероциклов), обладающий высокими проприативными характеристиками, удобный для технологической реализации. Индолы и их производные — это основа многих важных гормонов (триптофана, серотонина, мелатонина, буфотенина), отвечающих за познавательные способности человека, за нашу творческую активность и настроение, передачу нервных импульсов, а также регуляторы роста растений, синтетические предшественники многих лекарств. Пирролы используются природой для построения хлорофилла — трансформатора солнечных лучей в зелень листьев, красоту и гармонию цветов, разнообразие плодов. Леса, поросшие травой степи (лёгкие планеты), поглощающие углекислый газ и поддерживающие на планете необходимый для жизни уровень кислорода, — всего этого не было бы без хлорофилла, сложенного из четырёх молекул пирролов и атома магния. Пирролы — это и основа молекул гемоглобина, без чего невозможно дыхание тепло-

<sup>1</sup> Трофимов Б. А., Михалёва А. И. N-Винилпирролы. — Новосибирск: Наука, 1984. 264 с.

<sup>2</sup> Name reactions in heterocyclic chemistry II // Eds. Li, Jie Jack.; Corey, E. J., Hoboken, N. J.: Wiley. 2011.



Профессор Б. А. Трофимов и кандидат химических наук С. В. Амосова за установкой, на которой в 1970 году впервые была проведена реакция ацетилена с сульфидом натрия, давшая дивинилсульфид.

кровных, в том числе человека. Пирролы и их производные широко используются в синтезе жизненно важных лекарств, включая статины, регулирующие уровень холестерина в крови. Пирролы — это и мономеры для получения органических проводников с электропроводностью, близкой к электропроводности металлов, и перспективные исходные вещества для материалов, применяемых в цифровых технологиях.

Другой случай: получить из ацетилена и сероводорода дивинилсульфид, многообещающий мономер и сшивающий

агент для синтеза ионно-обменных смол и холодного отверждения низкомолекулярных каучуков (в частности, связующих ракетных топлив). В тридцатые годы прошлого столетия крупнейшему авторитету в области промышленной химии ацетилена Вальтеру Реппе («Фарбениндустри», Германия) не удалось осуществить эту реакцию. Наши представления о механизме присоединения анионов к ацетилену

в суперосновных средах привели нас к пониманию, что данная проблема может быть решена, если сероводород будет вступать в реакцию полностью в анионном виде. Вначале, однако, к нашему разочарованию, мы наблюдали только следы дивинилсульфида в реакции сульфида натрия с ацетиленом в воде. Но оптимизация этой реакции с использованием суперосновных условий, которую провела кандидат химических наук Светлана Викторовна Амосова, ныне профессор, привела к почти количественному выходу дивинилсульфида. Этот метод был запатентован в США, Германии, Великобритании, Японии. В результате химия дивинилсульфида и родственных соединений получила мощный толчок к развитию<sup>3</sup>.

Основываясь на фундаментальных предпосылках, мы пришли к выводу, что такие элементы, как сера, селен и теллур, могут расщепляться супероснованиями, давая реакции с ацетиленом соответствующие дивиниловые производные. Так и произошло. С тех пор ранее недоступные дивинилселениды (его получил кандидат химических наук Владимир Алексеевич Потапов, ныне профессор) и дивинилтеллурид (синтезирован доктором химических наук Ниной Кузьминичной Гусаровой и кандидатом химических наук Анной Анатольевной Татариновой) — ценные реагенты для тонкого органического синтеза и полупродукты для получения полупроводниковых материалов — можно легко синтезировать в коммерческом масштабе.

Естественно возник вопрос — а как будет вести себя в этих условиях элементный фосфор? Эксперименты, проведённые профессором Ниной Кузьминичной Гусаровой, показали, что прямой синтез винилфосфинов из элементного фосфора и ацетиlena в присутствии супероснований может быть вполне успешным: тривинилфосфин с тремя бензольными заместителями был синтезирован из фенилацетиlena и красного фосфора с высоким выходом, причём в очень мягких и очень технологичных условиях (60—70°C, атмосферное давление). Удивительно, что из многих возможных изомеров этого соединения (комбинаций цис- и транс-

конфигураций стирильной группы) получился только один изомер с тремя цис-стирильными группами, с точки зрения термодинамики — наименее выгодный, то есть с наибольшим запасом энергии. Этот синтез впервые обозначил новый, более прямой и экологичный путь к получению потенциальных лигандов для металлокомплексных катализаторов, экстрагентов и сорбентов тяжёлых металлов и фосфорогранических реагентов<sup>4, 5</sup>. Сегодня эта новая реакция расщепления связи углерод-фосфор, позволяющая использовать элементный фосфор для синтеза практически важных, а также ранее недоступных фосфорогранических соединений,ично вошла в химию. Ей посвящаются обзоры, о ней пишется в монографиях, нередко под именем её открывателей<sup>4</sup>. Важно, что этот революционный подход позволяет заменить экологически опасные, токсичные и раздражающие хлориды фосфора, всё ещё применявшиеся для синтеза базовых фосфорогранических соединений, красным фосфором — неопасным для окружающей среды и удобным для технологии. При этом разработанные нашим коллективом синтезы на основе красного фосфора часто протекают в водной среде в межфазных условиях, обеспечивающих повышенную основность в органической фазе, при невысокой температуре (до 100°C) либо в диметилсульфоксида, либо в метилпирролидоне — нетоксичных и доступных растворителях. Диметилсульфоксид, как известно, применяется в медицине как препарат Димексид. Метилпирролидон — ближайшее производное гамма-аминомасляной кислоты — входит в состав ноотропных лекарств. Снова выходит на «зелёную» химию!

Таким образом, мы научились легко и просто «разбирать» трёхмерную макромо-

<sup>3</sup> Трофимов Б. А., Амосова С. В. Дивинилсульфид и его производные. — Новосибирск: Наука, 1983. 264 с.

<sup>4</sup> Гусарова Н. К., Михалёва А. И., Шмидт Е. Ю., Малькина А. Г. Химия ацетиlena. Новые главы. — Новосибирск: Наука, 2013.

<sup>5</sup> Гусарова Н. К., Трофимов Б. А. Химия фосфорогранических соединений на основе элементного фосфора: достижения и горизонты // Успехи химии. 2020. Т. 89. с. 225—249.



Доктор химических наук А. И. Михалёва (слева), доктор химических наук Е. Ю. Шмидт и доктор химических наук А. М. Васильцов обсуждают параметры синтеза тетрагидроиндола у пульта управления опытными установками. 1986 год.

лекулу красного фосфора на высокореакционноспособные полифосфид-анионы, чрезвычайно активные по отношению к самым разнообразным веществам с дефицитом электронов. Сегодня эти реакции позволяют однореакторно встраивать атом фосфора в различные биологически важные молекулы и включать их в синтетические цепочки, приводящие к первичным, вторичным и третичным фосфинам, фосфиноксидам, -сульфидам и -селенидам (в том числе, гетероциклическим), многообразным фосфорным эфирам. Возможно, не лишним будет подчеркнуть, что фосфор — один из пяти эссенциальных элементов (наряду с водородом, кислородом, углеродом и азотом), без которого жизнь просто невозможна. Как известно, одним из ключевых фрагментов ДНК и РНК является фосфорноэфирная структура, связанная через молекулу сахара (рибозы) с нуклеиновым основанием (одним из азотистых гетероциклов).

### НЕОЖИДАННОСТИ ХИМИИ АЦЕТИЛЕНА

Можно отметить один поучительный случай, который привёл к открытию и разработке новой реакции, весьма полезной

для органического синтеза. При изучении присоединения пирролов к бромацетиленам доктором химических наук Любовью Николаевной Собениной и кандидатом химических наук Зинаидой Васильевной Степановой совершенно случайно выяснилось, что при растирании этих соединений с окисью алюминия образуются небольшие количества ацетиленовых пирролов. Это указывало на то, что идёт замещение галогена на пиррольное кольцо при сохранении ацетиленовой структуры. Прошла так называемая реакция кросс-сочетания, но в её «обращённом» варианте. До того времени было известно, что тройную связь в ароматические циклы или гетероциклы можно вводить только в том случае, если они содержат атом галогена. Причём такие реакции всегда реализуются только в присутствии комплексов переходных металлов, чаще

всего, палладия. Сравнительно недавно разработка этих реакций была отмечена Нобелевской премией. Но чтобы наоборот — галоген находился бы при тройной связи, а не в гетероцикле — такого органический синтез ещё не знал! Мы вплотную занялись изучением этого факта, и теперь молекулы, включающие электрононасыщенный гетероцикл (пиррол, фуран), ацетиленовую связь и кетогруппу, стали абсолютно обычными, причём для этого не нужны комплексы благородных металлов и растворители — достаточно растереть реагенты в твёрдой окиси алюминия или в других твёрдых оксидах и солях широко распространённых металлов. Этим реакциям и соединениям, которые с их помощью получаются, уже посвящено немало обзоров<sup>6,7</sup>. Они сейчас всё шире используются в органическом синтезе.

Велика власть органического синтеза! Власть и очарование. Это сродни игровой зависимости или зависимости профессионального спортсмена от ежедневных тренировок. Хочется ещё и ещё раз заглянуть в незнакомое, незнамое, почувствовать себя соавтором Творца или её величества природы, кому что нравится.

Вот история ещё одного открытия. Доктор химических наук Елена Юрьевна Шмидт и кандидат химических наук Надежда Викторовна Семёнова (Зорина) занимались реакциями газообразного ацетилена в суперосновных средах. Нередко в спектрах ядерного магнитного резонанса получаемых продуктов мы наблюдали очень слабые сигналы протонов неизвестной примеси, от которой, как обычно, избавлялись дополнительной очисткой. Однажды всё же эту примесь выделили, хотя это было очень непросто (слишком мала была её концентрация, и она трудно отделялась от целевого соединения). Примесь оказалась продуктом присоединения ацетона к ацетилену. Это было просто невероятно, так как, во-первых, ацетон для этих экспериментов вообще не брали, а, во-вторых, строение продукта противоречило всему тому, что до сих пор было известно в химии ацетилена. Ацетилены легко присоединяются к поляризованной двойной связи карбонильной группы в присутствии сильных оснований.

Это классическая реакция Фаворского, известная и широко применяемая в органическом синтезе уже более 100 лет. Но чтобы карбонильные соединения (кетоны или альдегиды) сами присоединялись к тройной связи ацетилена с сохранением карбонильной группы, причём также в сильноосновной среде, это было абсолютно неожиданно. Но откуда взялся ацетон?.. В конце концов выяснилось, что он содержался в газообразном ацетилене, который направлялся в зону реакции из баллона, а ацетиленовые баллоны всегда наполняют ацетоном, хорошо растворяющим ацетилен (это делается для того, чтобы закачать в баллон побольше ацетилена). Поэтому в баллонном ацетилене всегда могут содержаться микропримеси ацетона. Анализируя полученный результат теоретически с привлечением данных термодинамики и кинетики, поняли, как может проходить найденное взаимодействие. Реакция Фаворского, с точки зрения кинетики, имеет небольшую энергию активации (является низкобарьерной) и поэтому протекает при комнатной или даже более низкой температуре. Если продукты реакции нагревать с основаниями, они распадаются на исходные вещества (кетоны и ацетилены). Это — обратная реакция Фаворского, которая тоже активно применяется в органическом синтезе. В суперосновных системах, в которых кетоны способны терять протон, превращаясь в карбанионы, становится возможной другая реакция Фаворского — присоединение молекул с подвижным водородом к тройной связи. А в этом случае требуется преодоление более высокого активационного барьера, то есть более высокой температуры. Проверили это предполо-

<sup>6</sup> Собенина Л. Н., Томилин Д. Н., Трофимов Б. А. С-Этилилпропы: синтез и реакционная способность // Успехи химии. 2014. Т. 83 (6). с. 475—501.

<sup>7</sup> Sobenina L. N., Trofimov B. A. Recent strides in the transition metal-free cross-coupling of haloacetylenes with electron-rich heterocycles in solid media // Molecules. 2020. V. 25 (11). p. 2490—2515.

<sup>8</sup> Trofimov B. A., Schmidt E. Yu. Acetylenes in the superbase-promoted assembly of carbocycles and heterocycles // Acc. Chem. Res. 2018. V. 51. p. 1117—1130.



Первый успешный синтез винилоксибутиадиена из трёх молекул ацетилена и одной молекулы воды. Б. А. Трофимов и кандидат химических наук О. А. Тарасова. Лаборатория непредельных гетероатомных соединений. 1970 год.

ческие соединения (пиразолины, фураны, изоксазолины, аминопиримидины), в том числе сложно организованные молекулы, близкие по структуре к природным феромонам насекомых и гормонам млекопитающих<sup>8</sup>.

## В ПОИСКАХ НОВОГО

В поиске нового (новых реакций, новых методов органического синтеза, новых молекулярных структур) помогает принцип аналогии (подобия). Вспомним, что Дмитрий Иванович Менделеев основной закон химии (свою периодическую таблицу элементов) открыл, во многом руководствуясь этим принципом. Когда



Кандидат химических наук И. А. Бидусенко — один из разработчиков аза-реакции Фаворского. 2018 год.

мы «собрали» молекулу дивинилсульфида из двух молекул ацетиlena и аниона серы, о чём я рассказал выше, то синтезы дивинилселенида и дивинилтеллурода были осуществлены уже по аналогии, ибо селен и теллур — аналоги серы. Аналогом серы является и кислород. Но в этом случае реакция пошла по-другому: виниловый спирт — продукт присоединения гидроксид-аниона к ацетилену — в суперосновной системе оказался слишком реакционноспособным и присоединил еще две молекулы ацетиlena. В итоге из одной молекулы воды и трёх молекул ацетиlena был синтезирован винилоксигутадиен — гибрид бутадиена (мономера синтетического каучука) и простого винилового эфира — тоже очень активного мономера и полупродукта, применяющегося для разнообразных целей органического синтеза. И эта молекула была получена всего в одну стадию из таких простейших и доступных веществ, как вода и ацетилен, и всего лишь под действием самой обыч-

ной суперосновной системы, состоящей из гидроксида калия, фосфата калия и диметилсульфоксида! Этот синтез и этот многообещающий мономер, чрезвычайно реакционноспособная заготовка для органического синтеза, до сих пор ещё не оценены по достоинству, хотя эта реакция, найденная в нашей лаборатории кандидатом химических наук Ольгой Анатольевной Тарасовой, опубликована уже много лет назад<sup>9</sup>.

Совсем недавно принцип аналогии позволил нам открыть ещё более значимую для органического синтеза реакцию. Мы уже говорили о синтезе ацетиленовых спиртов по Фаворскому присоединением ацетиlena к кетонам (точнее к поляризованной двойной связи C=O) под действием сильных оснований. Почему бы не присоединить ацетилен к двойной связи углерод-азот, которая тоже поляризована, хотя в меньшей степени? Этим вопросом задавались не раз, и не только мы одни. Реакцию удалось осуществить в нашей лаборатории лишь недавно — это сделали доктор химических наук Елена Юрьевна Шмидт и кандидат химических наук Иван Анатольевич Бидусенко. В суперосновной каталитической системе, состоящей из калиевого производного третичного бутанола и диметилсульфоксида, присоединение ацетиленов к двойной связи углерод-азот в наиболее доступных молекулах этого ряда протекает за считанные минуты при комнатной или даже более низкой температурах. Сейчас эта реакция — аналог реакции Фаворского, которую можно назвать аза-реакцией

<sup>9</sup>Трофимов Б. А., Амосова С. В., Тарасова О. А. Способ получения 2-винилоксигутадиена-1,3 // А. С. СССР 789486. 1974.

<sup>10</sup>Bidusenko I. A., Schmidt E. Yu., Ushakov I. A., Vashchenko A. V., Protsuk N. I., Orel V. B., Vittkovskaya N. M., Trofimov B. A. Semistabilized diazatrienyl anions from pyridine imines and acetylenes: An access to (Z) stilbene/imidazopyridine ensembles, benzyl imidazopyridines, and beyond // J. Org. Chem. 2022. V. 87. p. 12225–12239.

<sup>11</sup>Schmidt E. Yu., Semenova N. V., Ushakov I. A., Vashchenko A. V., Trofimov B. A. Multimolecular self-organization of 1-acetyl-1,3-bis(haloarylamines) in KОН/DMSO system: From acetylene gas and o-halo arylamines toward a higher molecular complexity and diversity // Org. Lett. 2021. V. 23. p. 4743–4748.

Фаворского, — интенсивно развивается. Выяснилось, что она позволяет получать не только ожидаемые ацетиленовые амины (кстати, опять аналогия с ацетиленовыми спиртами), но и целый ряд новых высоко активных азотсодержащих молекул: различные азидины, пирролины, 2Н-пирролы и более сложные молекулярные архитектуры, объединяющие, например, структуру пиридина и имидазола<sup>10</sup>. Открытая реакция походит на ветвящееся дерево: с переходом к каждому новому классу соединений, содержащих двойную связь углерод-азот (имино-группу), получаем новый класс азотсодержащих молекул. По сути дела, каждая новая ветвь материнского дерева (базовой реакции) — это новая химическая реакция, новые возможности для органического синтеза. И эти возможности отнюдь не исчерпаны: соединения со связью углерод-азот по своему разнообразию значительно превосходят карбонильные соединения, то есть аза-реакция Фаворского по потенциальну превосходит её классический кислородный вариант. Почему же исследователи до сих пор проходили мимо этой реакции? Ответ на поверхности: не использовались суперосновные каталитические среды, в которых

не только повышается концентрация и активность ацетиленовых карбанионов, но и активируется иминная группа за счёт комплексообразования с катионами щёлочных металлов (их сольватация).

## АЦЕТИЛЕН — ОРГАНИЗАТОР СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

Недавно мы с Еленой Юрьевной Шмидт и Надеждой Викторовной Семёновой осуществили ряд удивительных синтезов сложных биологически значимых соединений, таких как замещённые пирролы, имидазопиридины, функциональные диамины в одну препаративную стадию, пользуясь всего лишь ацетиленом и такими обычными реагентами, как амины<sup>11</sup>. «Сборка» этих сложных молекул протекает всё в тех же простых суперосновных катализитических средах, состоящих из гидроксида калия (или спиртовых производных калия) и диметилсульфоксида при умеренной температуре (80°C). Это означает,

Доктор химических наук Е. Ю. Шмидт (слева) и кандидат химических наук Н. В. Зорина: один шаг до открытия реакции присоединения кетонов к ацетилену в суперосновной среде. 2009 год.



«Наука и жизнь» № 11, 2022.

что мы столкнулись с новым явлением в органической химии — самоорганизацией высокопорядочных молекулярных структур из таких простых «кирпичиков», как двухуглеродная молекула ацетилена, которая играет в этих процессах ведущую роль, благодаря способности выступать попеременно анионом и молекулой, чувствительной к анионной атаке. Это свойство ацетилена особо проявляется в суперосновных средах. Поэтому в таких средах ранее неизвестное явление стакой очевидностью проявило себя.

Особенностью органического синтеза, в котором задействовано явление самоорганизации, является согласованное и селективное протекание многих стадий (отдельных реакций), для которых обычно требуются металлокомплексные катализаторы и дорогостоящие реагенты. В этом смысле хорошей иллюстрацией является одностадийная сборка сложного бициклического ацетала, представляющего собой остат фронтилина — известного феромона насекомых, гормонов млечнпитающих — из двух молекул ацетилена и двух молекул кетона в суперосновной системе гидроксид калия-диметилсульфоксид. Синтез осуществляется с исключительной стереоселективностью — из нескольких возможных диастереомерных пар образуется только одна. Формально построение этой молекулы проходит через целый ряд промежуточных, очень активных соединений, каждое из которых может реагировать по разным направлениям. Однако реализуется только единственное, что подразумевает некий «разум» молекул, участвующих в этом сложном превращении. Этот синтез также открыт в группе Елены Юрьевны Шмидт и уже получил признание химиков-синтетиков. На него ссылаются<sup>12</sup> как на простейший путь к диоксабициклооктановым структурам природного происхождения, которые уже получили в литературе сокращение DOBCO.

Явление организации сложных молекул с участием ацетилена только сейчас начинает разрабатываться систематически. Возможно, со временем оно займет достойное место в органическом синтезе, как это произошло, например с азид-алкиновой конденсацией, которая

отмечена Нобелевской премией этого года (Барри Шарплесс, Каролин Бертоцци, Мортен Мель达尔), хотя о ней сообщил ещё Артур Михаэль в конце позапрошлого века. Затем в 60-х годах прошлого столетия Рольф Хьюсген изучил её более подробно. И лишь только после того как её стали систематически применять для решения важных проблем современной биохимии, она получила настоящее мировое признание.

Оглядываясь назад, оценивая наши синтезы прошлых лет, начинаешь понимать, что явление ацетиленовой самоорганизации так или иначе напоминало нам о себе, всё время как бы стучалось к нам в дверь. Это и одностадийная сборка винилпропиолов из одной молекулы кетоксимов и двух молекул ацетилена, и синтез дивинилсульфида, дивинилселенида и дивинилтеллурида из двух молекул ацетилена и анионов серы, селена и теллура, и одностадийное построение тристирилфосфина из трёх молекул ацетилена и одного атома фосфора, и однореакторное получение винилоксибутадиена из трёх молекул ацетилена и одной молекулы воды.

Таким образом, очевидно, что самоорганизация сложных молекул с участием ацетилена в суперосновных средах имеет общую природу.

#### ЧТО ТАМ, ЗА ГОРИЗОНТОМ?

И сегодня по-прежнему основной областью наших исследований остаётся химия ацетилена и смежные проблемы, относящиеся к гетероциклам, органическим соединениям фосфора, серы, селена, теллура, химии полимеров.

Но почему ацетилен?

Дело в том, что ацетилен, как мы видели, — это наиболее универсальная «молекулярная заготовка», применяемая в тонком органическом и элементоорганическом синтезе. До семидесятых годов прошлого столетия ацетилен представлял собой основное химическое сырьё, причём не только в тонком, но и в

<sup>12</sup> Zhang and R. Tong. Synthetic approaches to construct the 6,8-DOBCO framework in natural products // J. Org. Chem. 2016. V. 81. p. 2203

промышленном органическом синтезе. Впоследствии он был заменён на более дешёвые нефтяные этилен и пропилен. Однако, как и предсказывалось рядом учёных и технологов-аналитиков, ситуация в настоящее время стала изменяться кардинальным образом. Времена дешёвого этилена и пропилена (на основе нефти и природного газа) проходят. К тому же они вытесняются «зелёной повесткой». Поэтому ацетилен, получаемый из угля, огромные запасы которого остаются почти нетронутыми, или даже из различных органических отходов, включая пластики (из которых его получают плазмохимически или через карбид кальция), имеет все шансы вернуться в большую химию (в тонком органическом синтезе ацетилен только расширял сферы своего влияния). Нобелевская премия за этот год — убедительное тому доказательство. Она, как уже отмечалось, присуждена за разработку циклизации ацетиленов с азидами, приводящую к триазолам, и была названа одним из лауреатов (Б. Шарплессом) «клик-реакций» из-за своей быстроты и почти всегда количественного выхода продуктов. Этот синтез уже начинает широко использоваться в поиске лекарств и в генетических исследованиях.

Мы будем продолжать широко и систематически использовать ацетилен в органическом и элементоорганическом синтезе, будем получать функциональные ненасыщенные соединения с различными гетероатомами (O, N, S, Se, Te, P, Si, F, Cl и т. д.), включая гетероциклические соединения и особенно пирролы, фураны, тиофены, пиридины, хинолины. Будем проектировать и строить новые многофункциональные молекулы — перспективные материалы с улучшенными электрическими, оптоэлектронными, магнитными и другими полезными свойствами, мономеры для получения проводящих, фотопроводящих и электрохромных полимеров, наноразмерные сверхчувствительные флуоресцентные сенсоры, элементная база для цифровых технологий, электролиты и электроды для литиевых аккумуляторов и топливных элементов, активные связующие вещества, ион(протон)-проводящие мембранны и



Борис Александрович Трофимов.

полимерные, а также негорючие электролиты.

Таким образом, в меру своих сил мы будем по-прежнему развивать богатое наследство классической отечественной химии. Это наследство имеет свои истоки в открытиях известных русских учёных, таких как Александр Михайлович Бутлеров, Владимир Васильевич Марковников, Алексей Евграфович Фаворский, и их прославленных учеников: Владимира Николаевича Ипатьева (высокооктановый бензин), Сергея Васильевича Лебедева (синтетический каучук), Ивана Николаевича Назарова (тонкий органический синтез), Михаила Фёдоровича Шостаковского (полимеры виниловых эфиров), Григория Алексеевича Разуваева (химия металлоорганических соединений) и многих других.

Органический синтез, особенно на базе ацетилена, продолжает увлекать и очаровывать равно ветеранов и молодых учёных, принадлежащих нашей научной школе, наиболее крупной, зеленоющей ветви школы академика Фаворского.

Фото из архива автора.