



ПУБЛИЧНАЯ ЛЕКЦИЯ

**ХИМИЯ ФОСФОРА:
ОТ МОЛЕКУЛЫ К НОВЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ И
МАТЕРИАЛАМ**

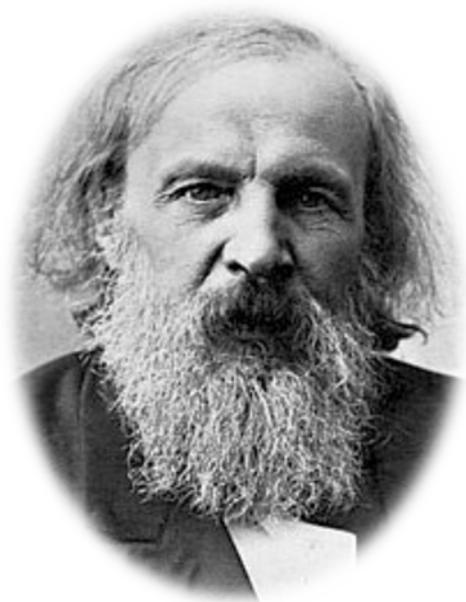
Академик РАН О.Г. Синяшин

*Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской академии наук»*

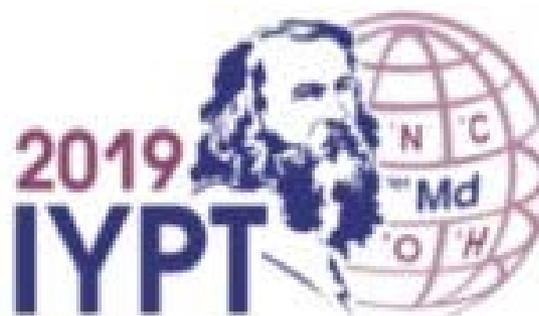
Казань, 21 октября 2019 г.

Д.И. Менделееву – 185 лет

**Периодической таблице
химических элементов – 150 лет**



**Дмитрий Иванович Менделеев
(1834-1907)**



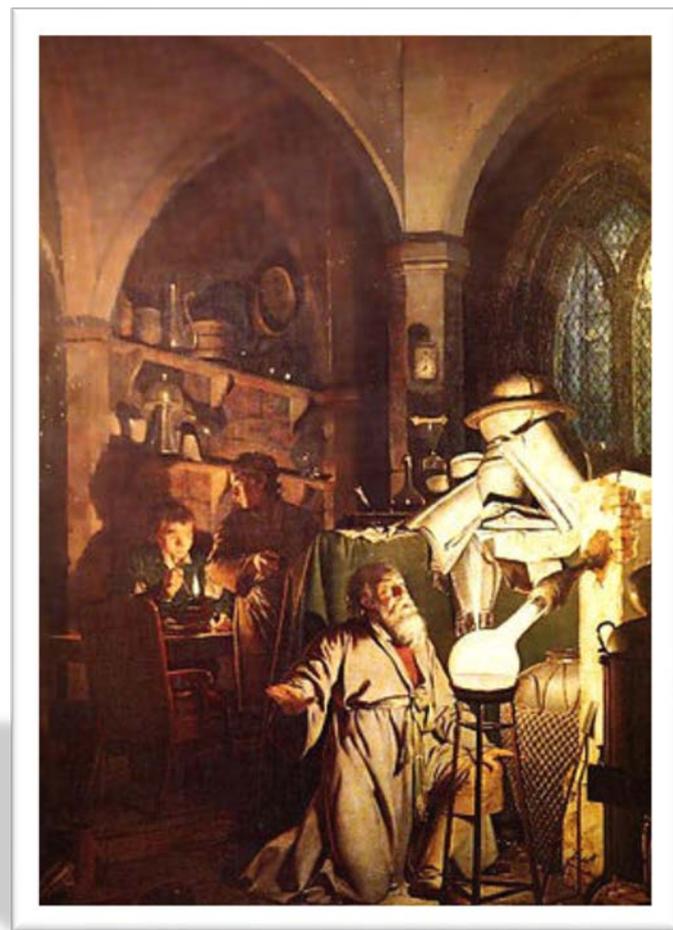
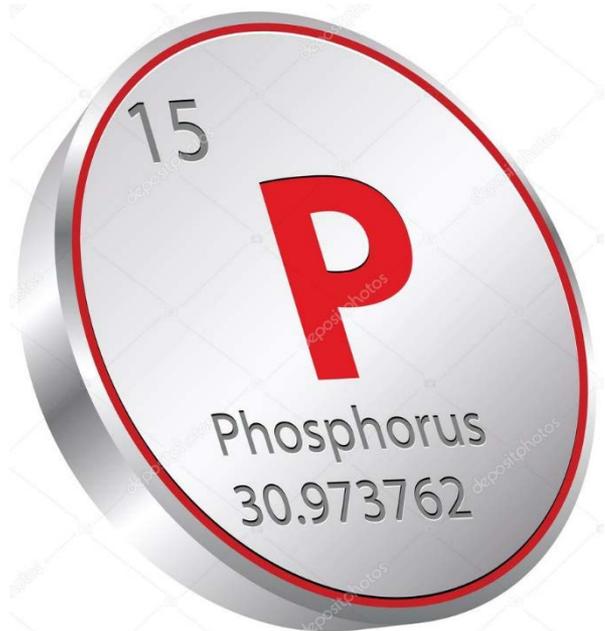
Международный год
Периодической
таблицы химических
элементов



Открытие фосфора – 350 лет

Открытие: 1669 г.

**Хеннинг Бранд (Henning Brandt)
(1630-1710)**



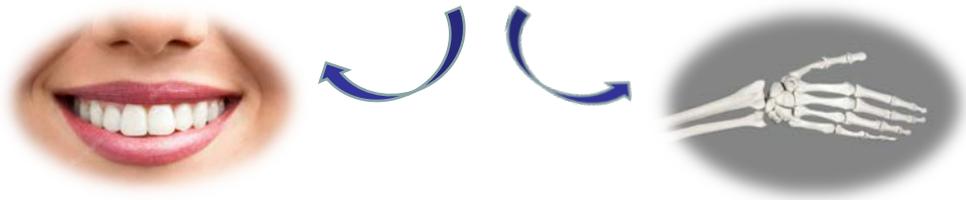
Джозеф Райт

«Алхимик, открывающий фосфор» (1771)

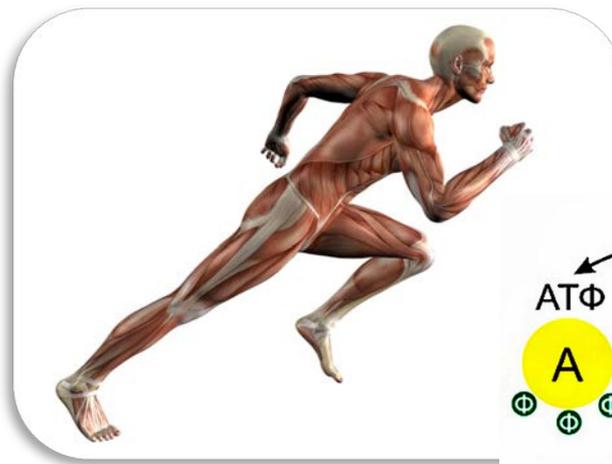
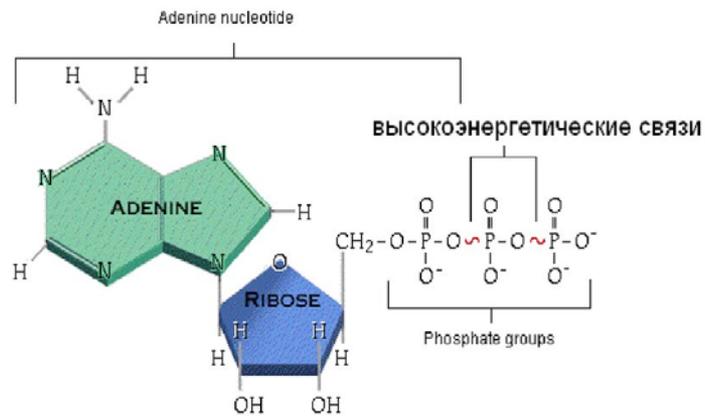


Фосфор – элемент жизни и мысли

Александр Евгеньевич Ферсман (1883-1945)



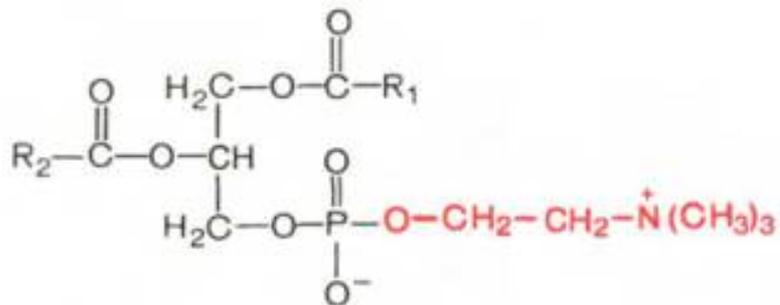
Структура АТФ



Органическая химия фосфора в первой половине XIX века



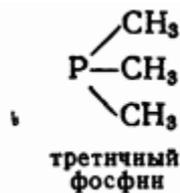
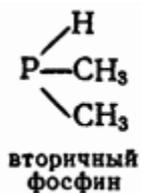
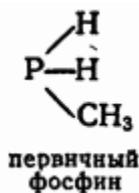
Луи Воклен (*Louis-Nicolas Vauquelin*) (1763-1829)



1811 г.

Фосфатидилхолин (лецитин)

Луи Тенар (*Louis Jacques Thénard*) (1777-1857)



1847 г.

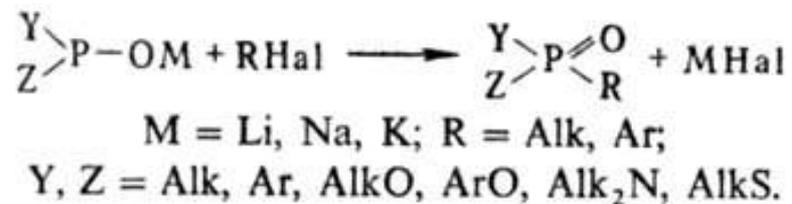


Органическая химия фосфора на рубеже XIX и XX веков



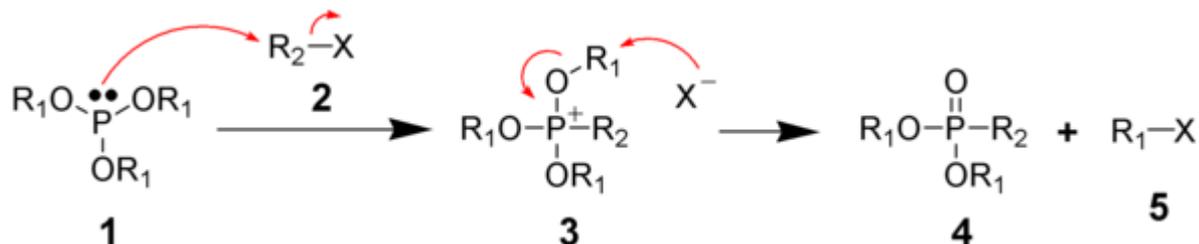
Август Михаэлис (*August Michaelis*) (1847-1916)

1898 г.



Александр Ерминингельдович Арбузов (1877-1968)

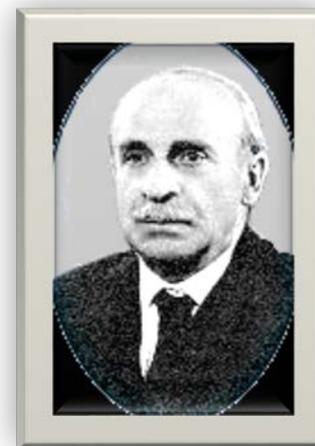
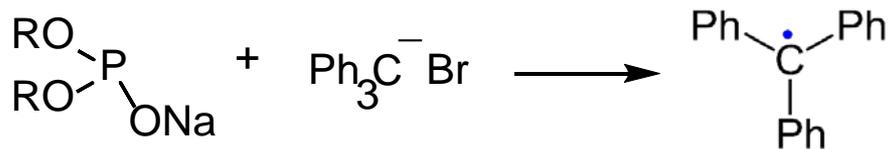
1905 г.



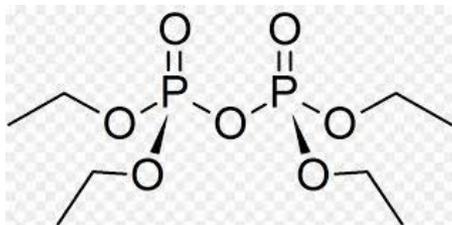
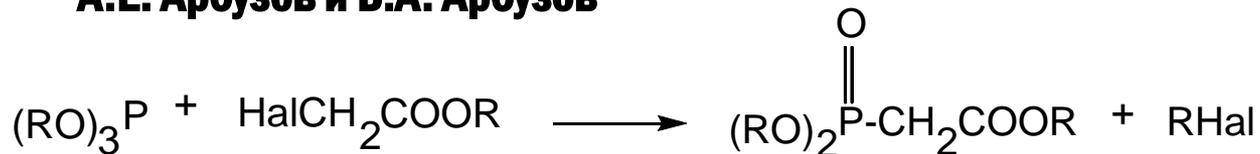
Органическая химия фосфора в первой половине XX века



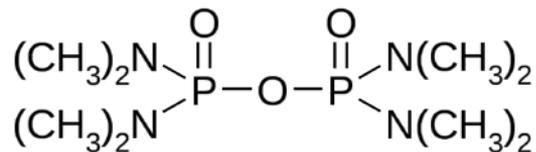
А.Е. Арбузов и Б.А. Арбузов



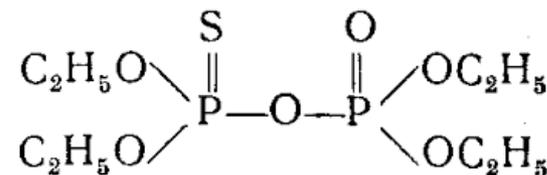
А.И. Разумов



Тетраэтилпирофосфат



Октаметил

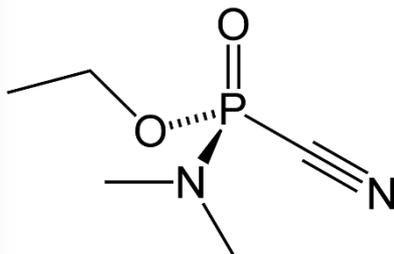


Пирофос (Фосарбин)

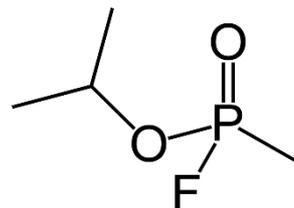
Органическая химия фосфора в первой половине XX века



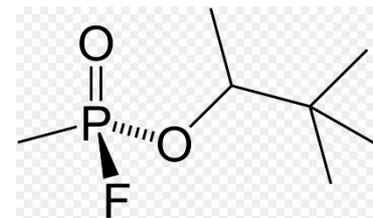
Герхард Шрадер (*Gerhard Schrader*) (1903-1990)



ТАБУН



ЗАРИН

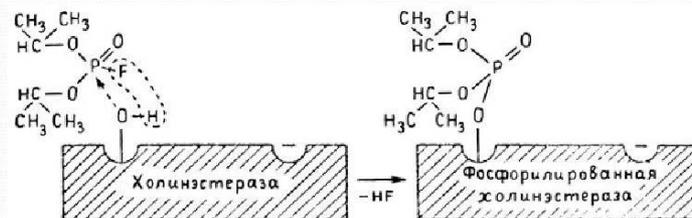


ЗОМАН



Боевые отравляющие вещества

Токсикодинамика (Угнетение биоактивности холинэстераз)



Научные школы в области химии фосфора в СССР

Казанская школа



академик
А.Е. Арбузов

академик
Б.А. Арбузов

член-корр. РАН
А.Н. Пудовик

Московская школа



академик
С.И. Вольфович

академик
М.И. Кабачник

член-корр. РАН
Т.А. Матрюкова

Ленинградская школа



академик
М.Г. Воронков

член-корр. АН СССР
А.А. Петров

Киевская школа

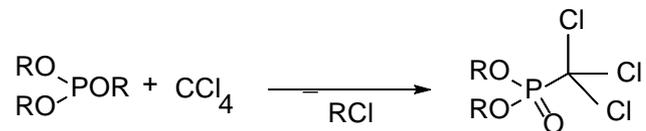
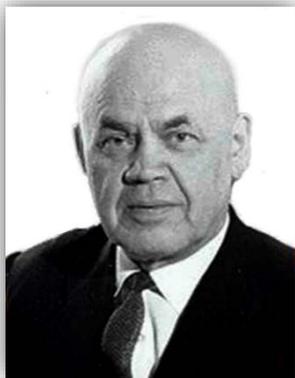


академик
А.В. Кирсанов

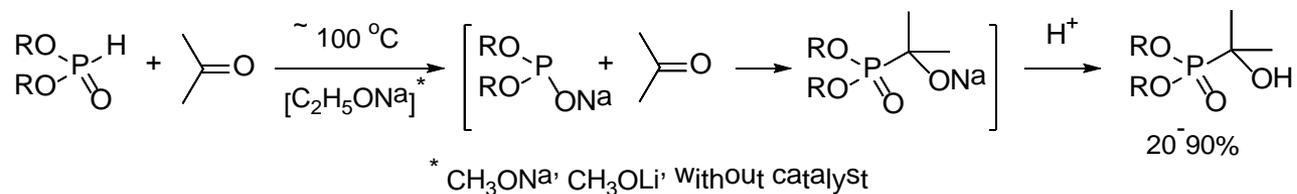
академик
Л.Н. Марковский

академик
В.П. Кухарь

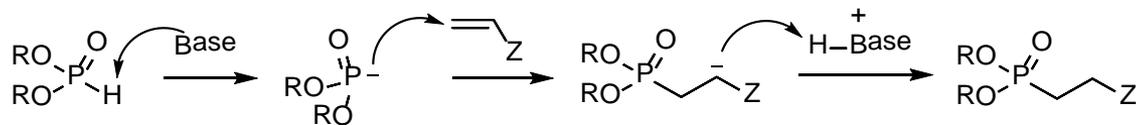
Казанская школа химиков-фосфороргаников второй половины XX века



Гильм Хайревич Камай (1901-1970)



Василий Семенович Абрамов (1904-1968)



Аркадий Николаевич Пудовик (1916-2006)



Александр Ерминингельдович Арбузов (1877-1968)

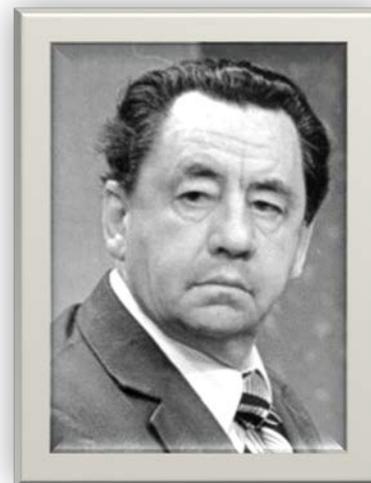
Номинировался на получение Нобелевской премии четыре раза: в 1956, 1957, 1961 и 1962 годах.



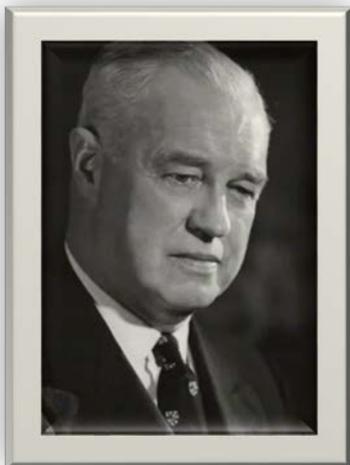
Ленинская премия 1975 года за цикл работ «**Новые пути синтеза и изучение строения ФОС**» (1954—1975)



Борис Александрович Арбузов
(1903-1991)

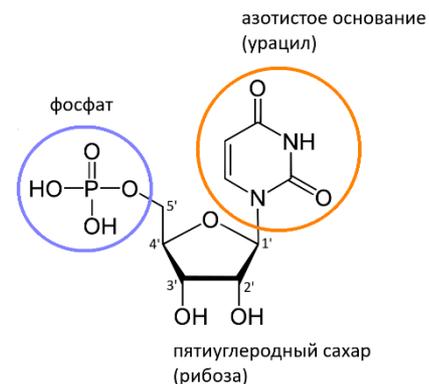


Аркадий Николаевич Пудовик
(1916-2006)



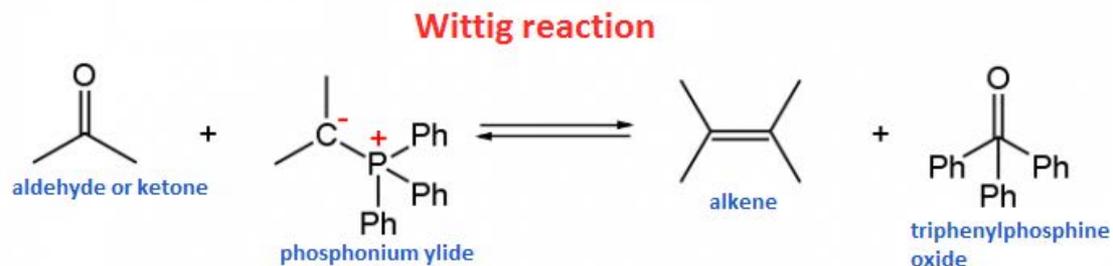
Александр Тодд (*Alexander Todd*) (1907-1997)

Нобелевская премия по химии 1957 года. Формулировка Нобелевского комитета: «За работы по нуклеотидам и нуклеотидным коэнзимам»



Георг Виттиг (*Georg Wittig*) (1897-1987)

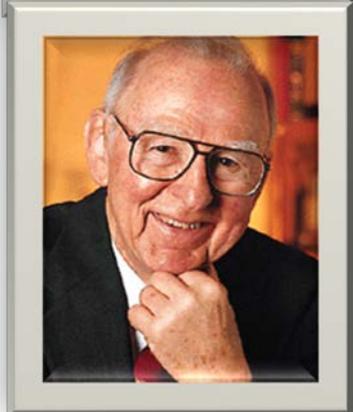
Нобелевская премия по химии 1979 года. Формулировка Нобелевского комитета: «За разработку новых методов органического синтеза сложных бор- и фосфорсодержащих соединений»



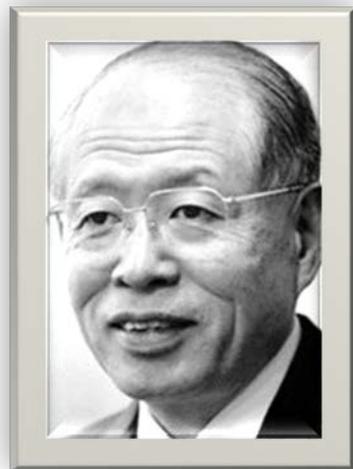


Эдмонд Фишер (*Edmond Fischer*) (1920)

Нобелевская премия по физиологии и медицине 1992 года. Формулировка Нобелевского комитета: «За открытия, касающиеся обратимого белкового фосфорилирования как механизма биологической регуляции»

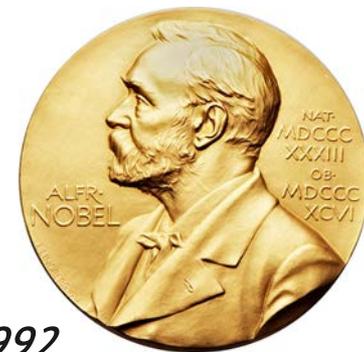
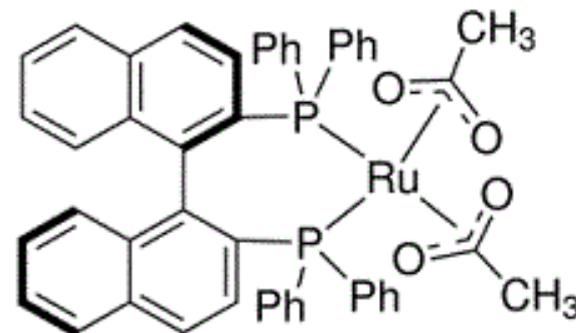


Эдвин Кребс (*Edwin Gerhard Krebs*) (1918-2009)

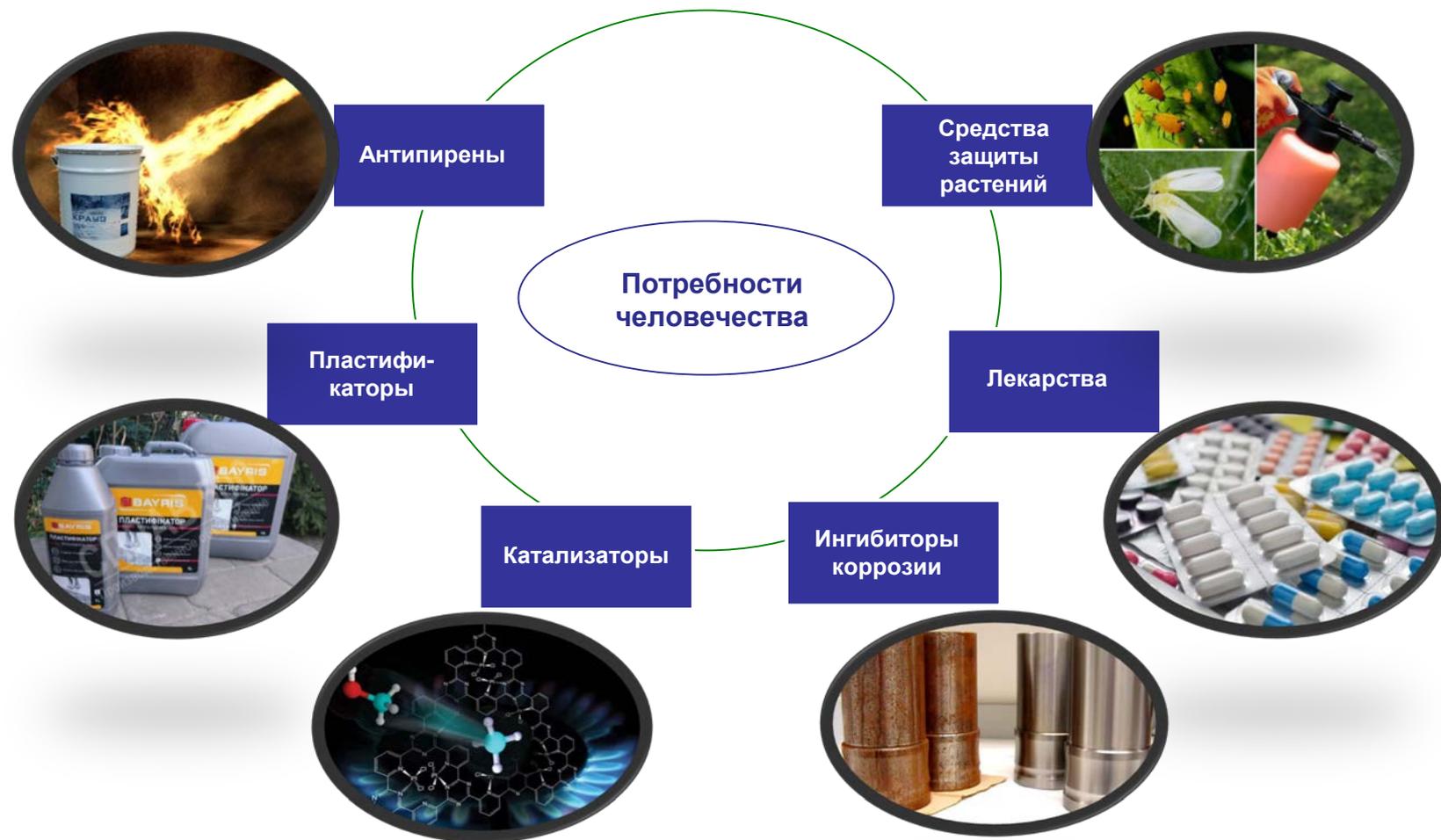


Рёджи Ноёри (*Ryōji Noyori*) (1938)

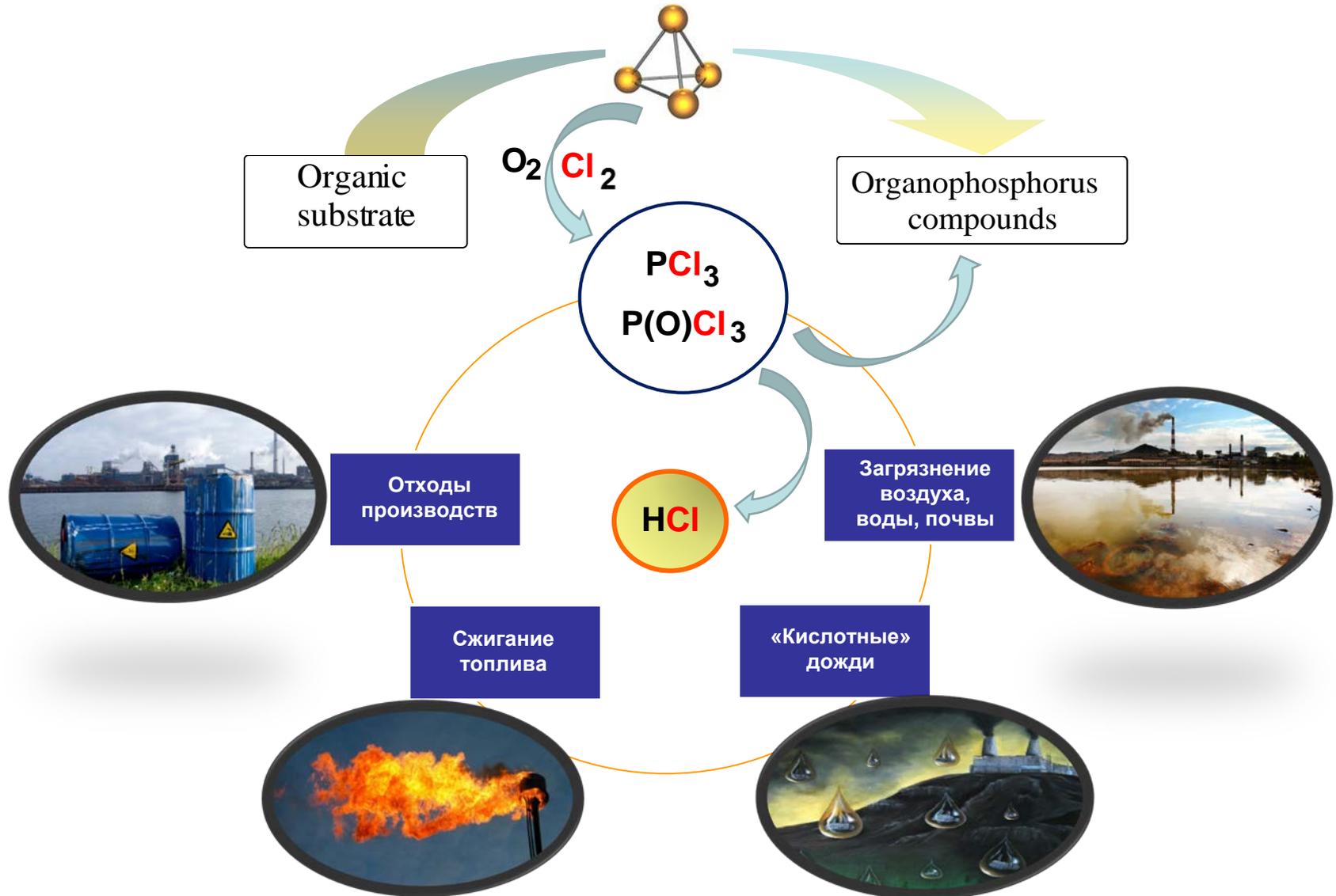
Нобелевская премия по химии 2001 года. Формулировка Нобелевского комитета: «За работы по хиральным катализаторам гидрирования»



Фосфорорганические соединения: практическое применение



Промышленное производство ФОС и окружающая среда



Модель устойчивого развития

Доклад Всемирной комиссии ООН по окружающей среде и развитию на Генеральной ассамблее ООН в 1987 году.

УСТОЙЧИВОЕ РАЗВИТИЕ:

право людей на здоровую и плодотворную жизнь в гармонии с природой



Гру Хårлем Брунтланн



Модель устойчивого развития Земли предполагает прогресс и движение вперед, при котором удовлетворение потребностей нынешнего поколения людей должно происходить без лишения такой возможности будущих поколений.

Достижение цели – путем обеспечения баланса между решениями социально-экономических и экологических задач.

Основные цели и принципы «зеленой» химии

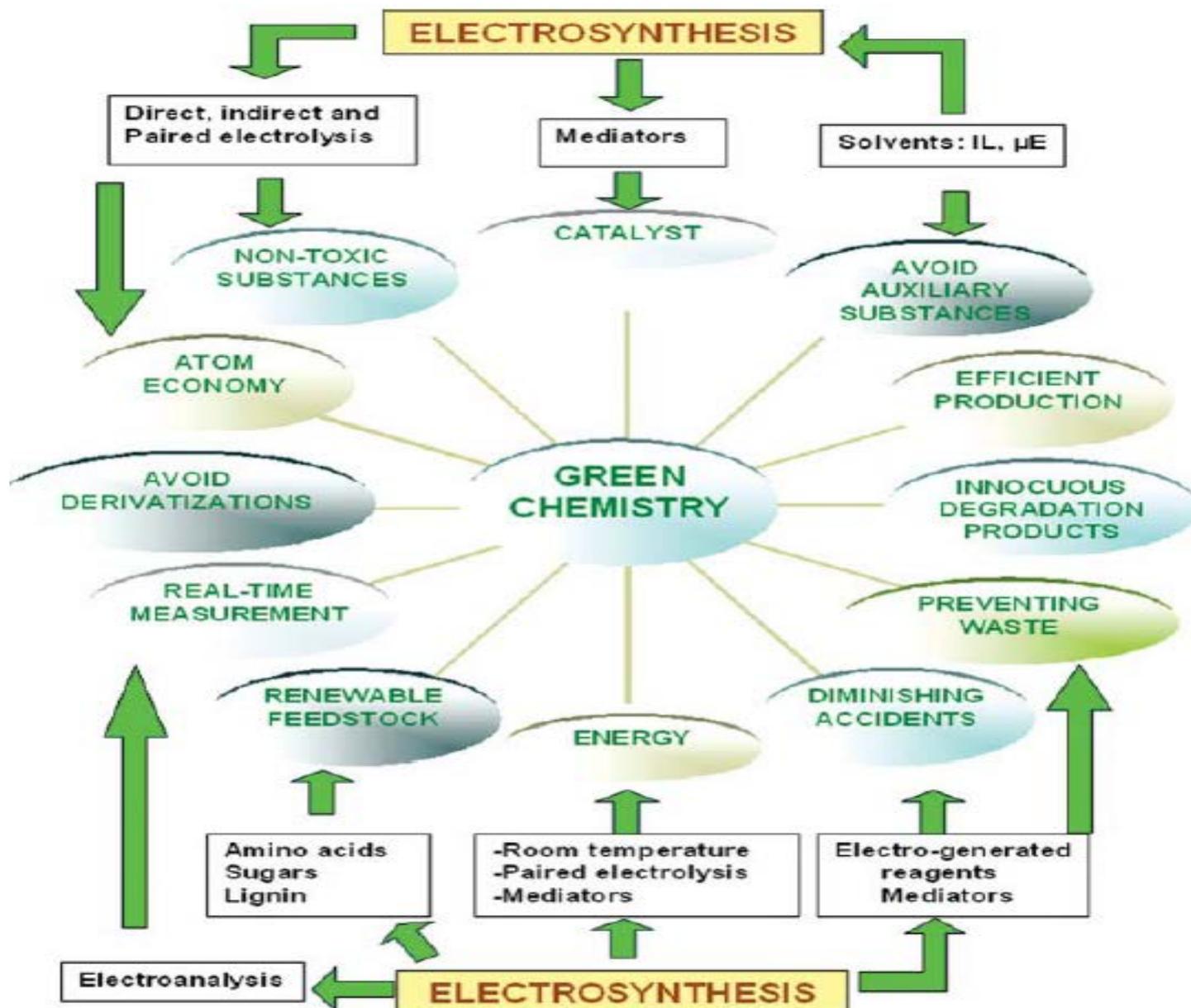
Цель **«зеленой» химии** – предотвращение загрязнения на самых начальных стадиях планирования и осуществления химических процессов.

Принципы **«зеленой» химии** были сформулированы **Полом Анастасом**, одним из руководителей Агентства по защите окружающей среды США.



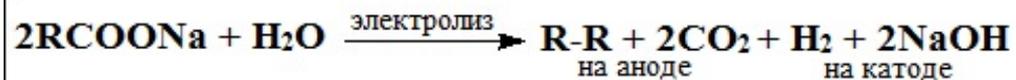
Его **12 принципов «Зеленой» химии** значительно изменили пейзаж химической промышленности в Соединенных Штатах и других странах.

Электросинтез и 12 принципов «зеленой» химии

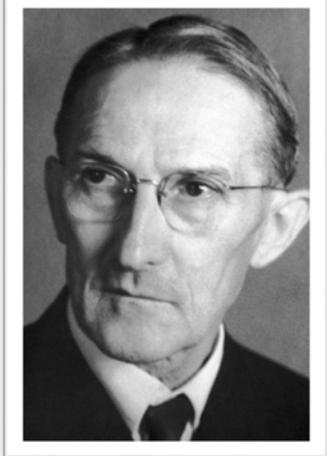




Герман Кольбе (*Hermann Kolbe*) (1818-1884)



1849 г.

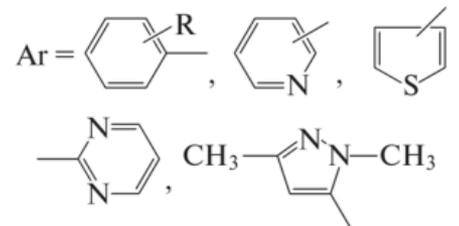


Ярослав Гейровский (*Jaroslav Heyrovsky*) (1890-1967)

Нобелевская премия по химии 1959 года.
Формулировка Нобелевского комитета: «За открытие и развитие полярографических методов анализа»

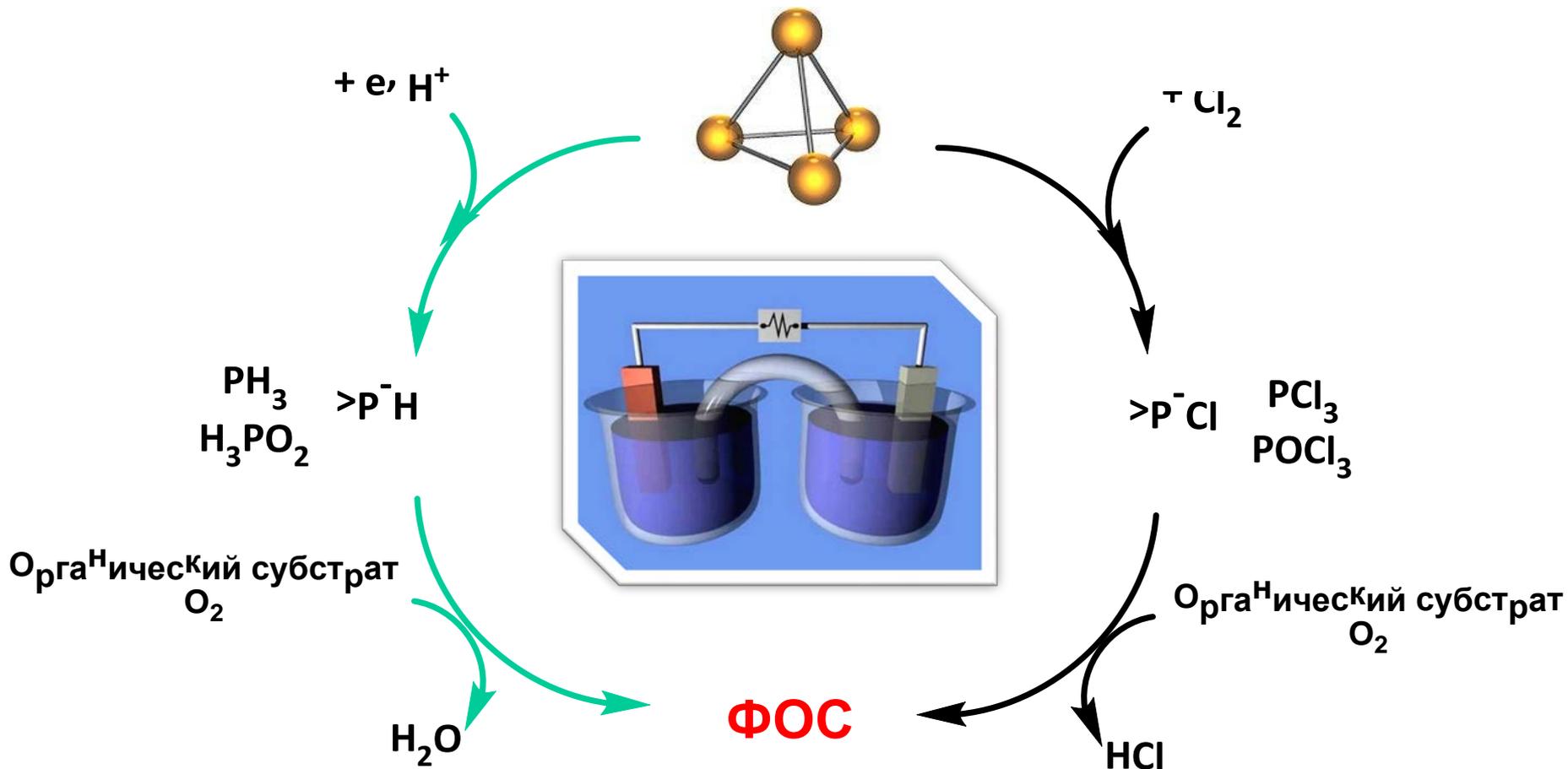


Юрий Михайлович Каргин (1931)

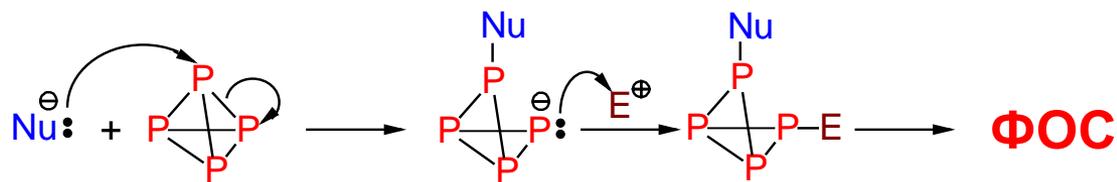


(5.47)

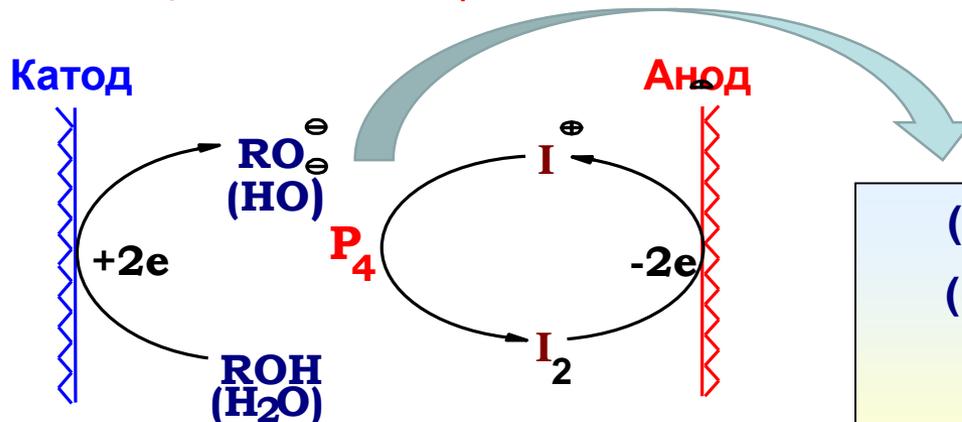
Электрохимия – как альтернатива классическим методам синтеза ФОС



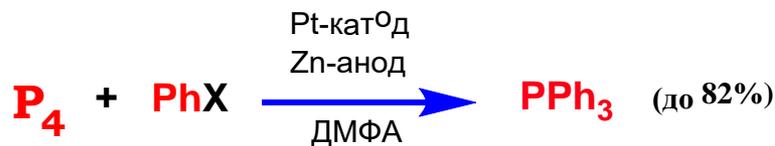
Электросинтез эфиров кислот фосфора и третичных фосфинов из P₄



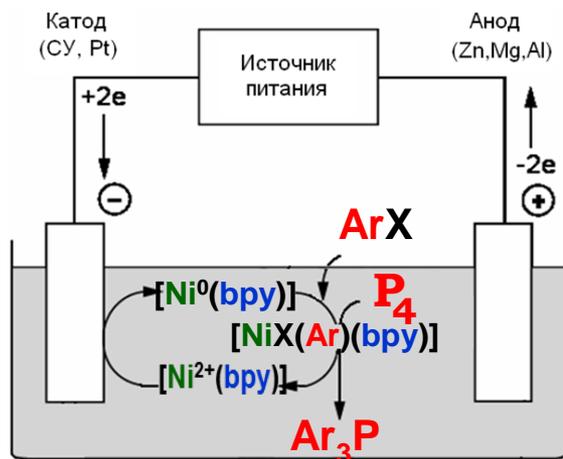
Ю.Г. Будникова



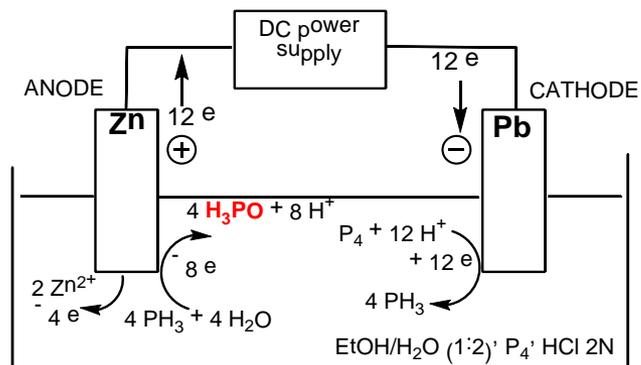
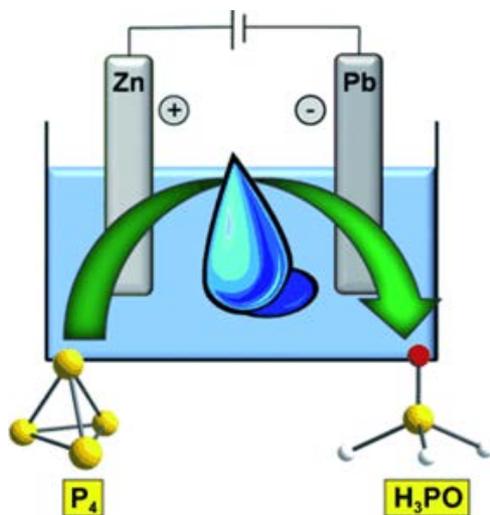
- $(\text{RO})_3\text{P}=\text{O}$ (90%)
- $(\text{RO})_2\text{P}=\text{O}$ (60%)
- $\text{H}_3\text{P}=\text{O}$ (80%)
- $[(i\text{-RO})_2\text{P}(\text{O})]_2\text{O}$ (80%)



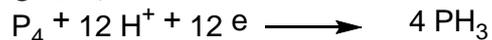
Д.Г. Яхваров



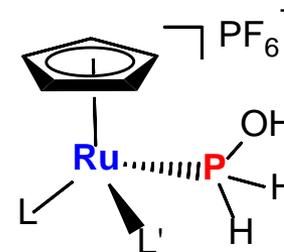
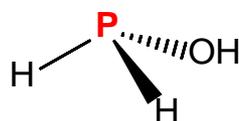
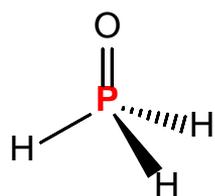
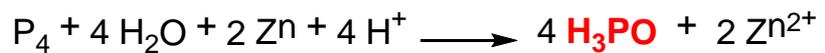
Окись фосфина – от гипотезы к реальности



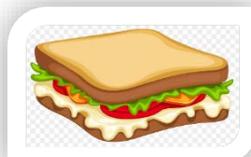
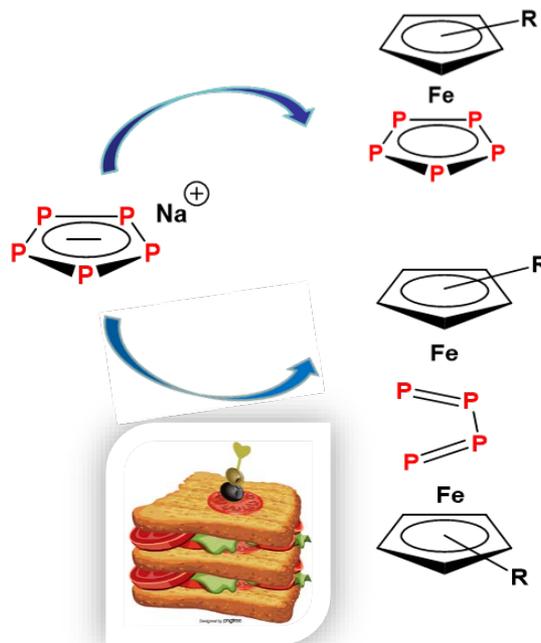
Cathode



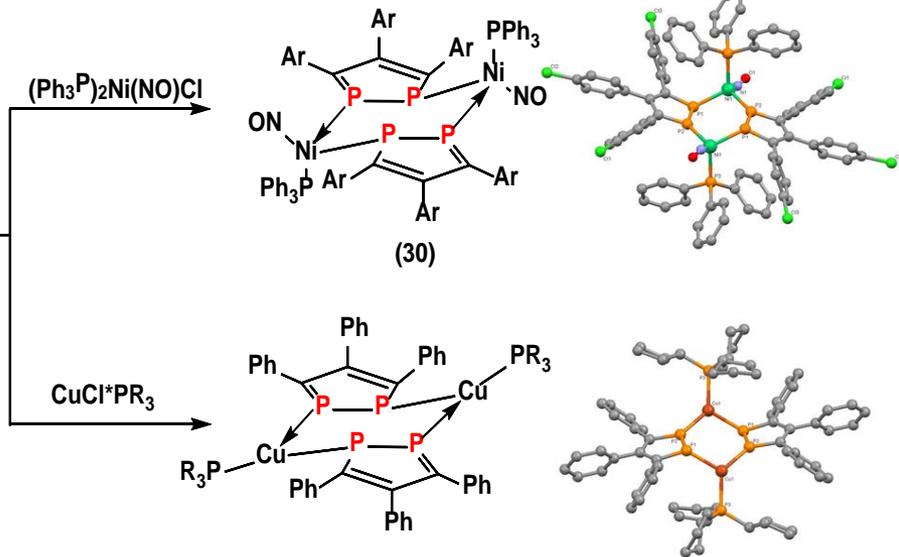
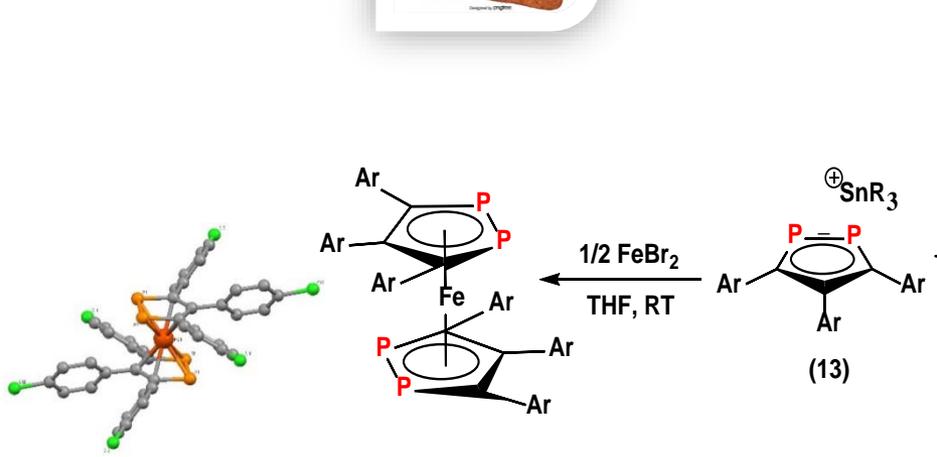
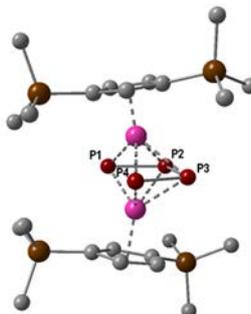
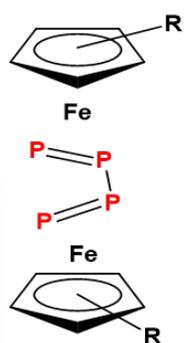
Anode



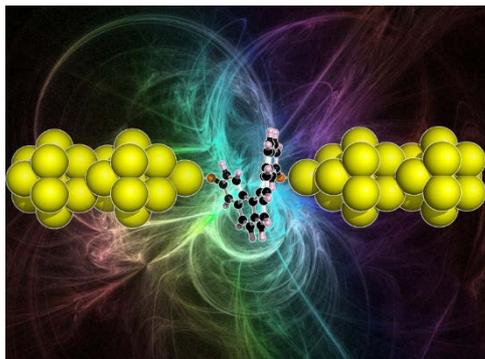
Координационная химия фосфолид-анионов



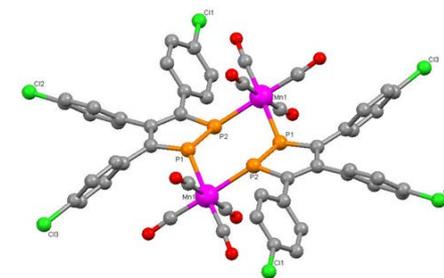
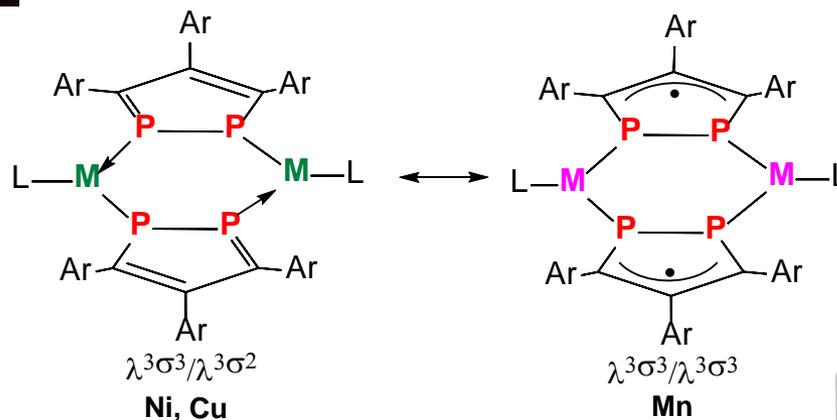
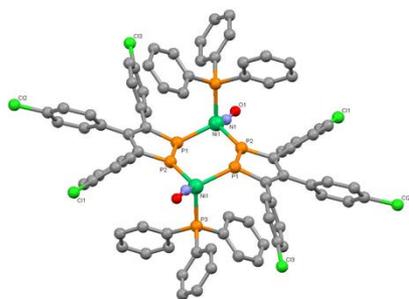
В.А. Милуков



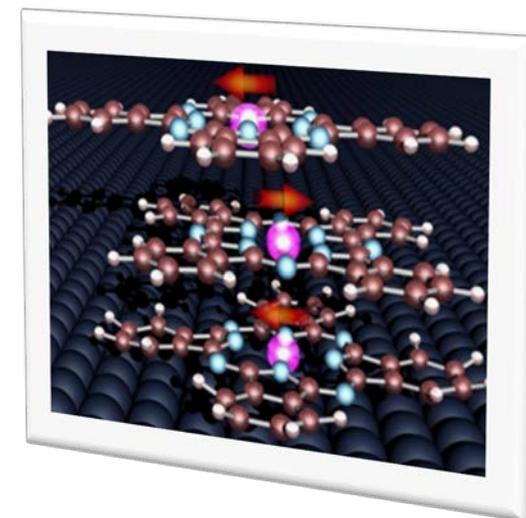
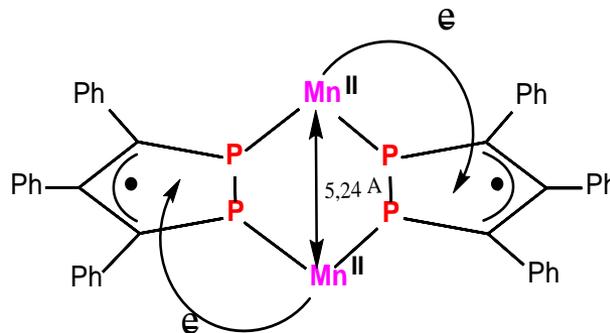
Молекулярная электроника: фосфорорганические молекулярные магнетики



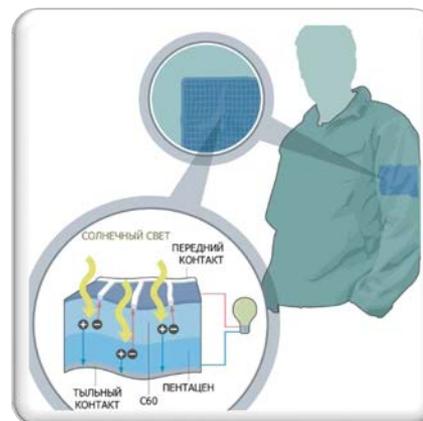
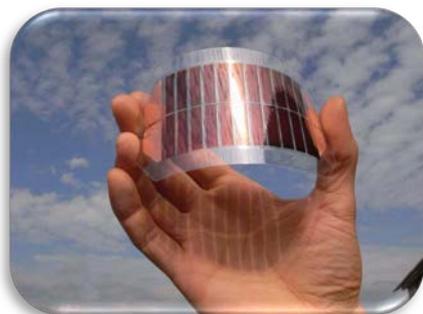
Молекулы-магниты привлекают огромное внимание как элементы высокоплотной магнитной памяти, как элементы квантового компьютеринга и спинтроники. Молекулярные магнетики - элементная база компьютерных технологий.



d^5 Mn(II) L.S. $\mu_{\text{eff}} = 1,73 \mu\text{B}$; $S = 1/2$
 d^5 Mn(II) H.S. $\mu_{\text{eff}} = 5,92 \mu\text{B}$; $S = 5/2$
 d^6 Mn(I) H.S. $\mu_{\text{eff}} = 6,93 \mu\text{B}$; $S = 6/2$

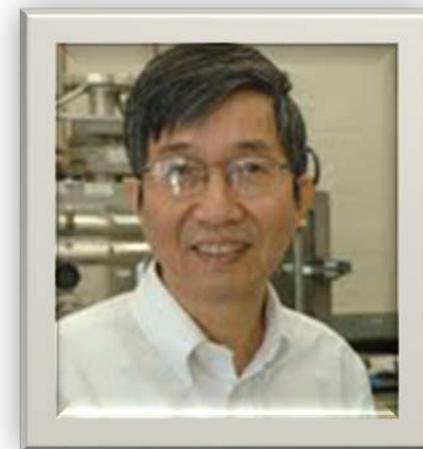
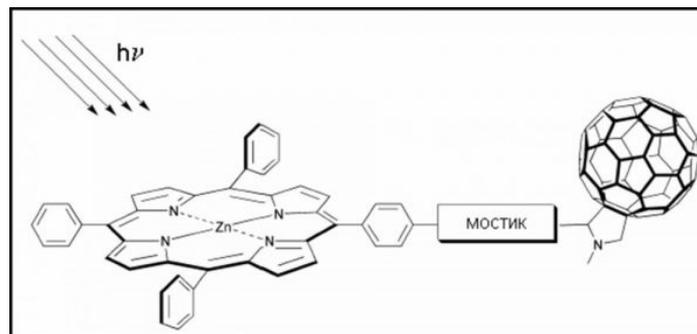


Молекулярная электроника: органические солнечные батареи



Органические материалы легко совместимы с пластиковой подложкой, что позволяет получать элементы солнечных батарей тонкими и гибкими (толщина пленки ~ 50 нм). Такие солнечные батареи могут быть использованы как для покрытия предметов быта, от которых могут питаться электронные устройства (мобильные телефоны), так и солнечных батарей космических аппаратов.

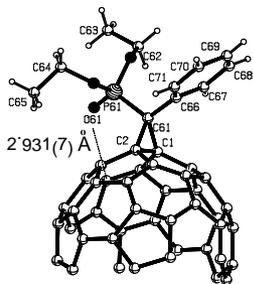
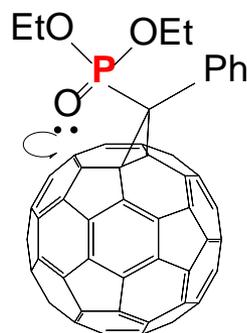
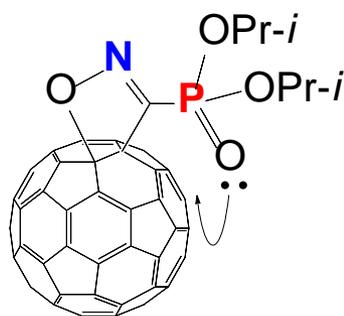
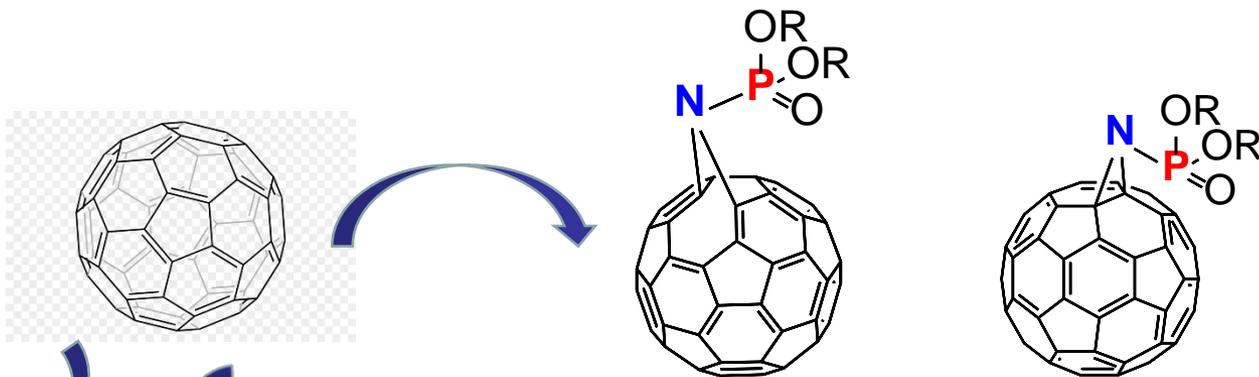
Чин Танг (Ching W. Tang) (1947)



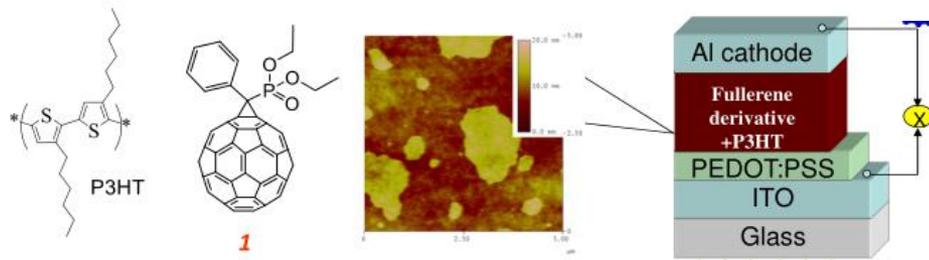
Молекулярная электроника: фосфорсодержащие фуллерены как элементы органических солнечных батарей



И.П. Романова



ПАРАМЕТРЫ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

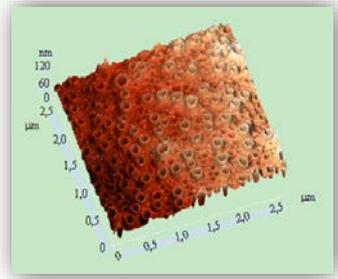
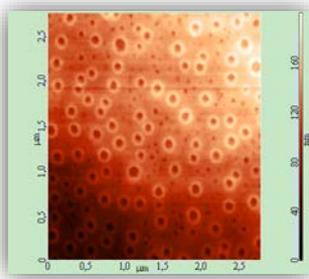
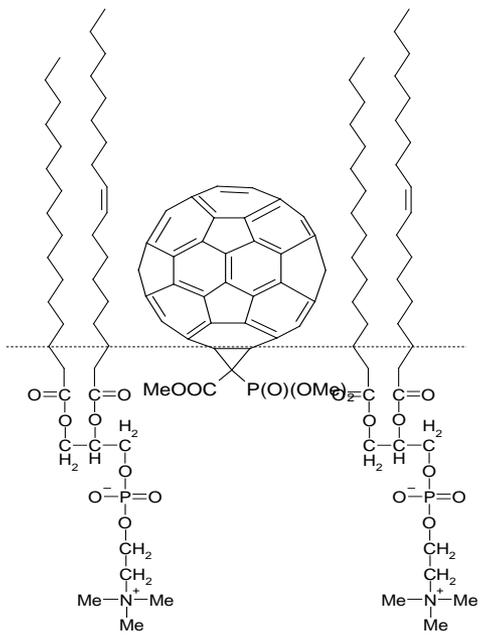
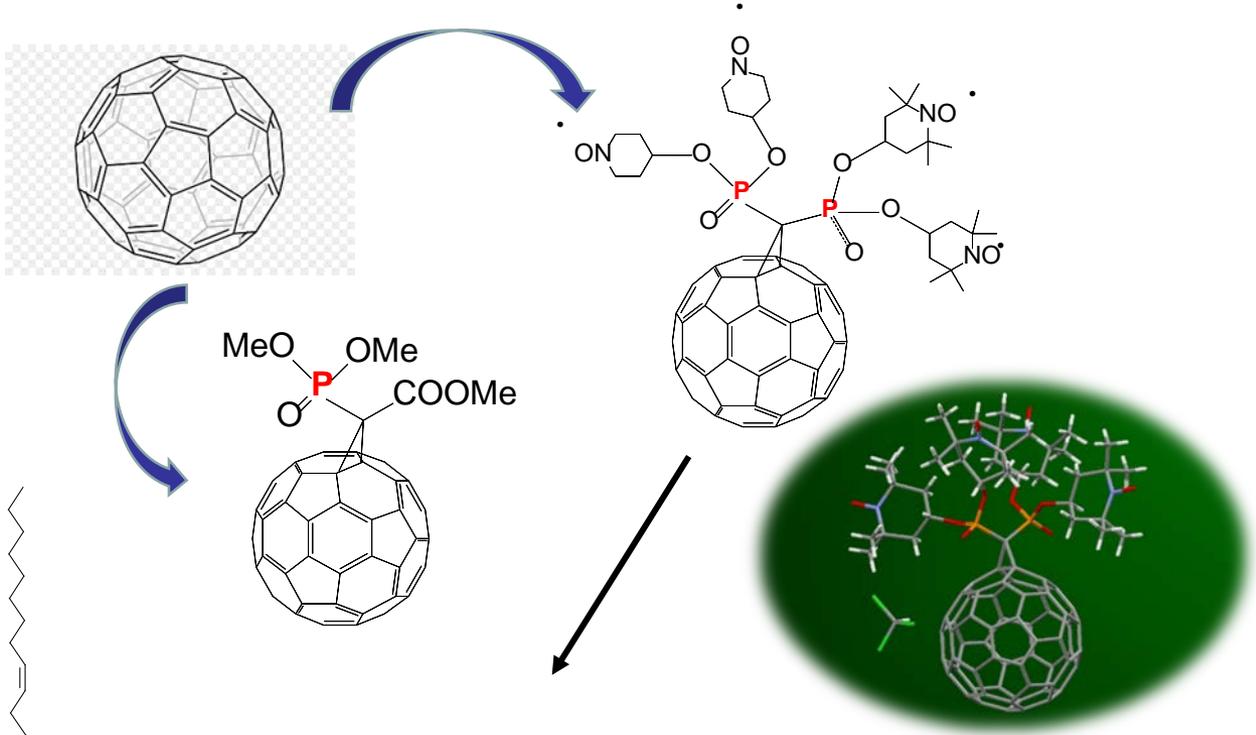


Композит	I_{cs} , mA/cm ²	V_{oc} , mV	FF, %	η , %
РЗНТ/1 без прогрева	7.6	600	35	1.60
РЗНТ/1 прогрев 155 °С 3 мин.	4.0	550	47	1.04
РЗНТ/PCBM прогрев 155 °С 3 мин.	7.0	580	58	2.38

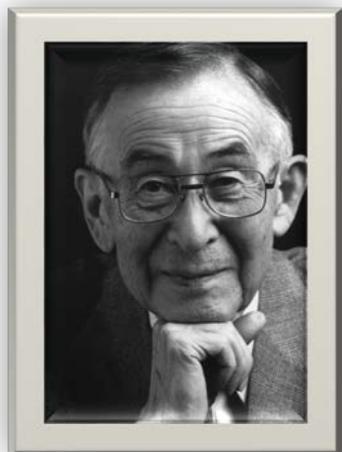
Формирование пленок Лангмюра-Блоджетт на основе фосфорсодержащих фуллеренов



**И.А. Нуретдинов
(1935-2019)**

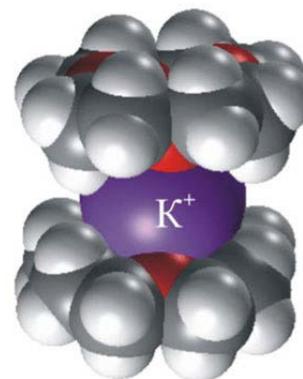
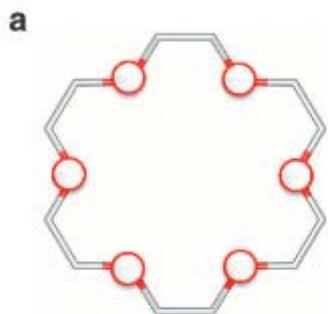


Краун-соединения – основа супрамолекулярной химии



Чарльз Педерсен (Charles Pedersen) (1904-1989)

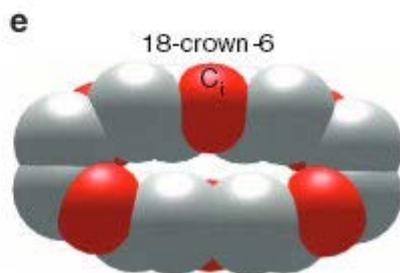
Нобелевская премия по химии 1987 года. Формулировка Нобелевского комитета: «за разработку и применение молекул со структурно-специфическими взаимодействиями высокой селективности».



A

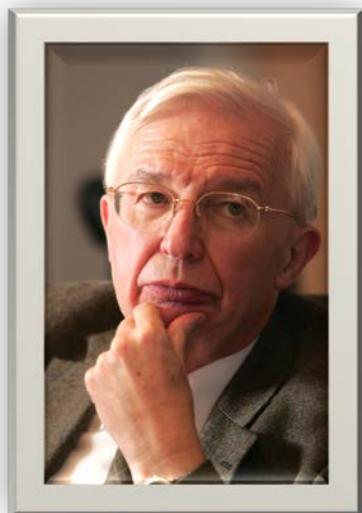


Б



«Краун-соединения – это макроциклы, имеющие в своих циклических структурах в качестве электронодонорных атомов гетероатомы, такие как кислород, сера, азот, и обладающие способностью включать в свою полость катионы

Самоорганизация – ключевой процесс в супрамолекулярной химии



Жан-Мари Лен (Jean-Marie Lehn) (1939)

Нобелевская премия по химии 1987 года. Формулировка Нобелевского комитета: «за разработку и применение молекул со структурно-специфическими взаимодействиями высокой селективности».

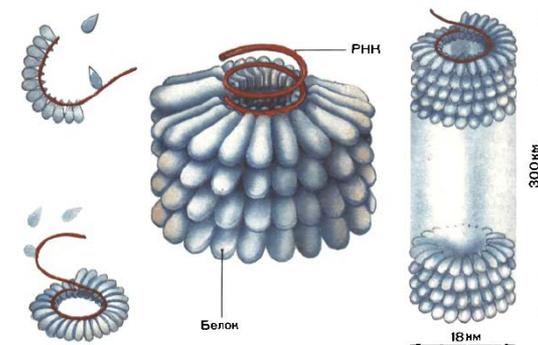
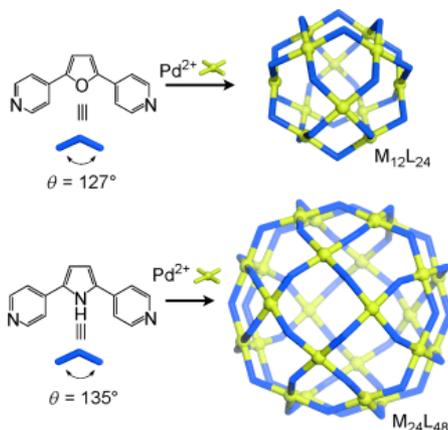


САМООРГАНИЗАЦИЯ

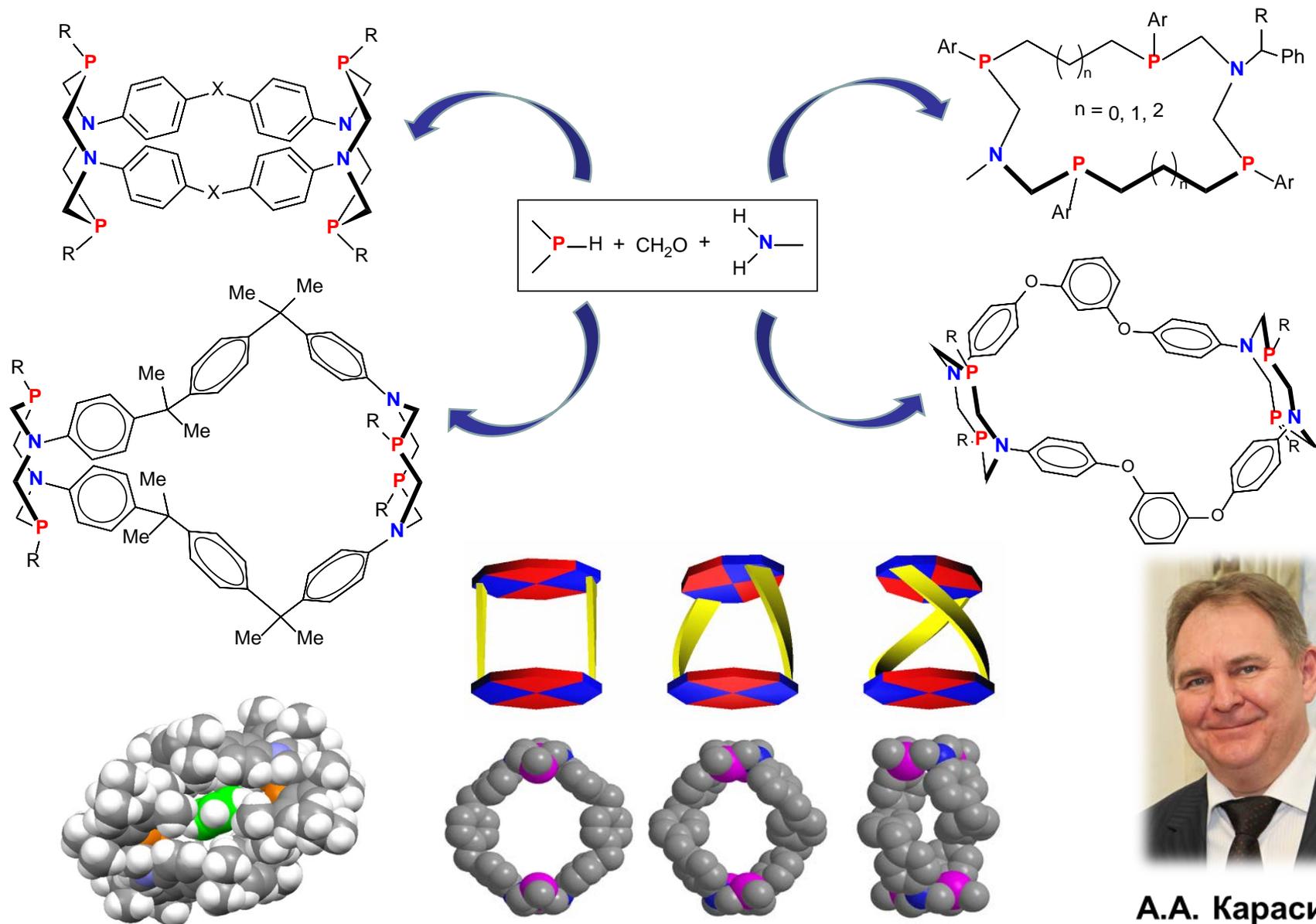
Классическая

Координационная

Ковалентная



Новое поколение фосфорных макроциклов: коранды, циклофаны, криптанды



A.A. Карасик

Водородная энергетика – тренд XXI века



HYDROGEN
 BESIDES CO₂ ABATEMENT, DEPLOYMENT OF THE HYDROGEN ROADMAP ALSO CUTS LOCAL EMISSIONS, CREATES NEW MARKETS AND SECURES SUSTAINABLE EMPLOYMENT IN EUROPE

2050 hydrogen vision



~24%

of final energy demand¹



~560 Mt

annual CO₂ abatement²



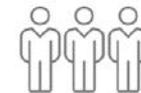
~EUR 820bn

annual revenue (hydrogen and equipment)



~15%

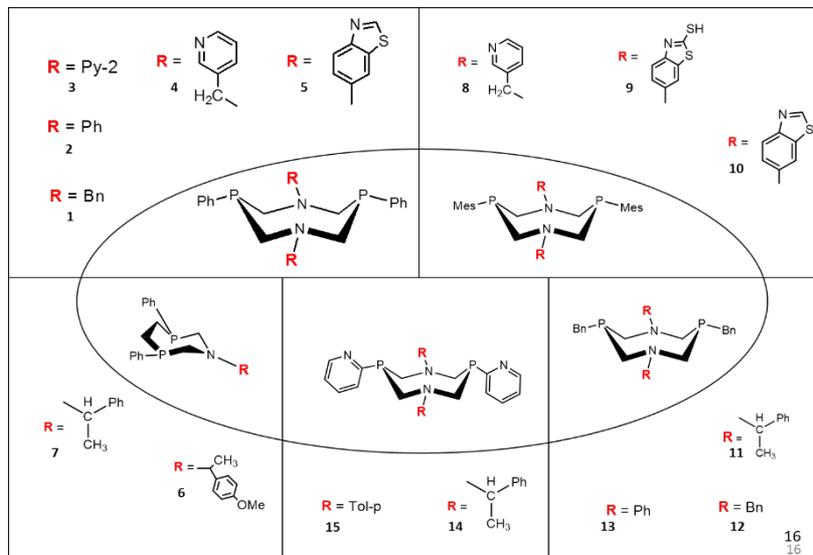
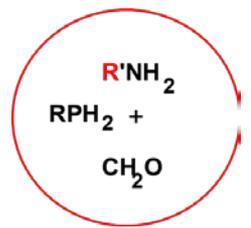
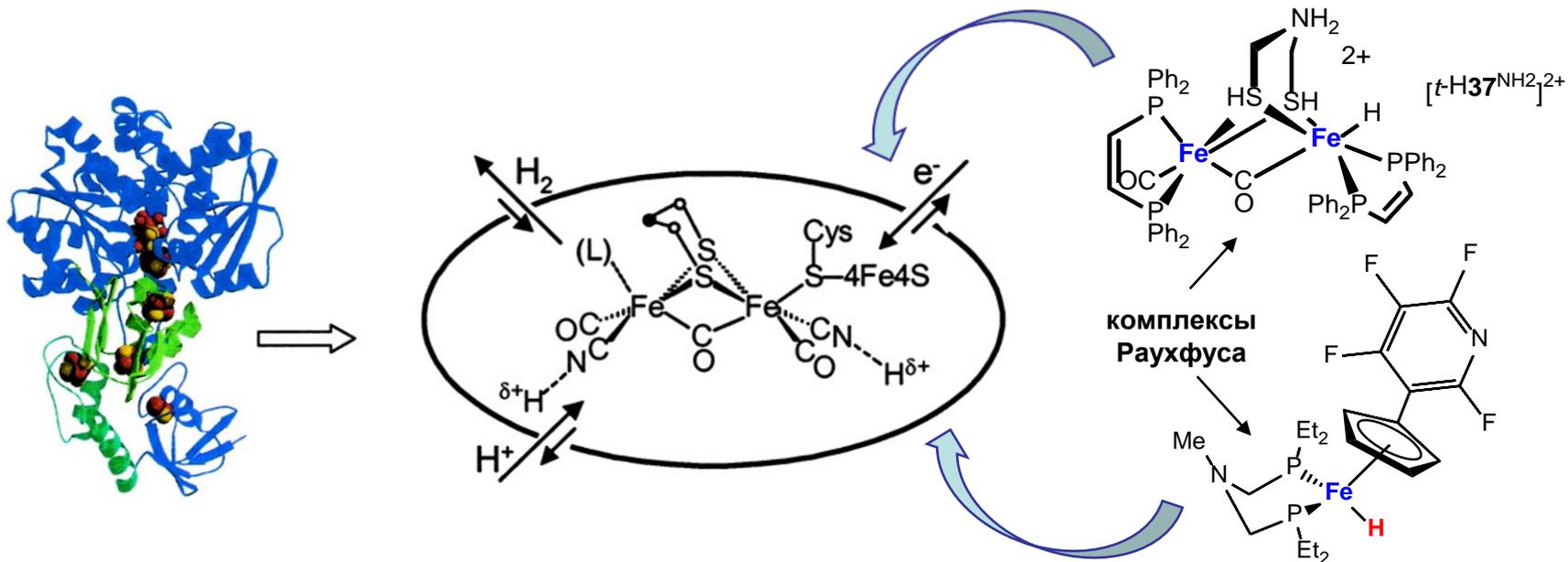
reduction of local emissions (NO_x) relative to road transport



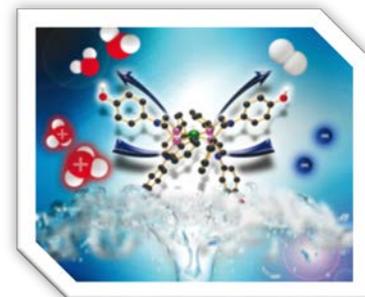
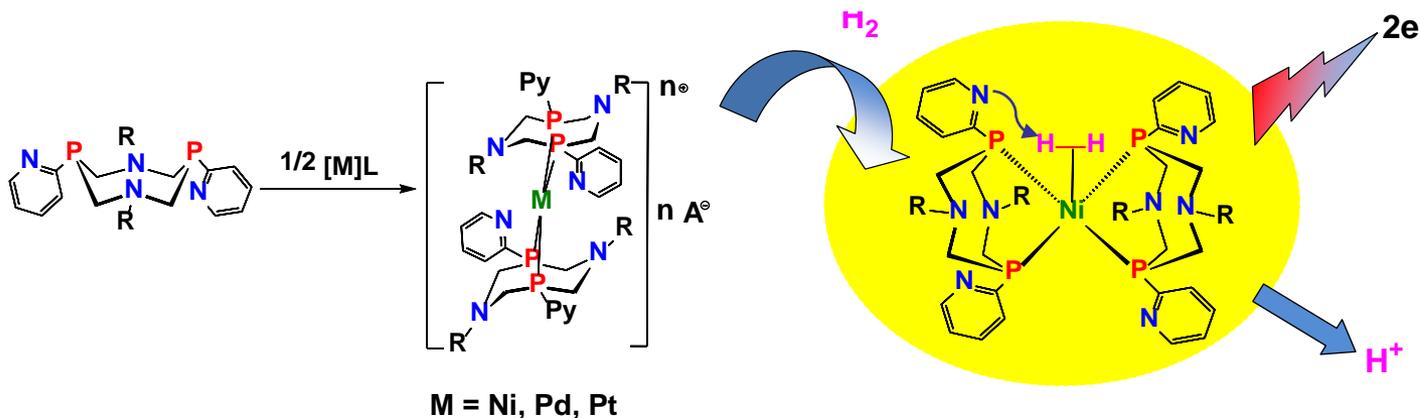
~5.4m

jobs (hydrogen, equipment, supplier industries)³

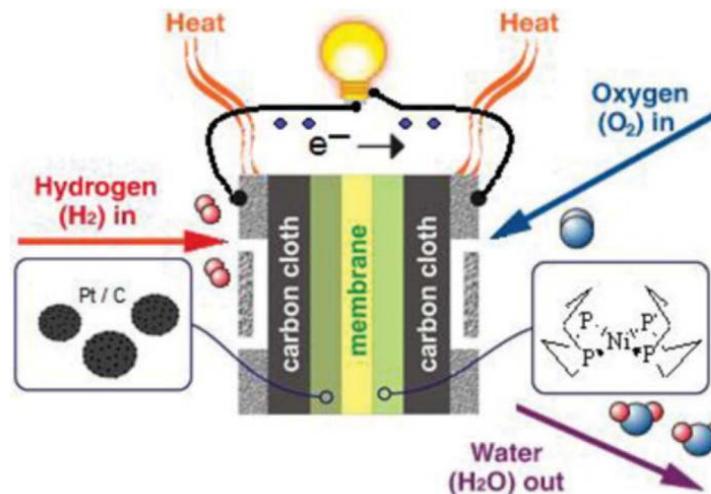
Гидрогеназа – катализатор получения водорода



Новые биомиметические катализаторы получения водорода



М.К. Кадиров



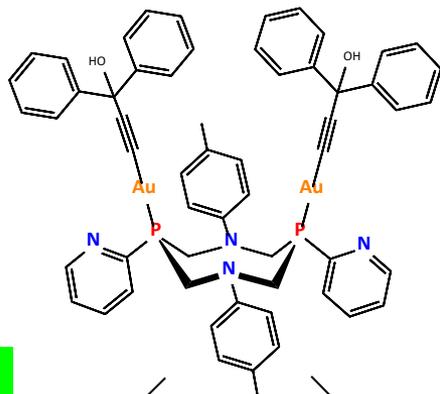
Использование Ni-комплекс/C на аноде и Pt/C на катоде позволяет достичь плотность мощности 14,66 мВт/см², что является одним из самых высоких значений для ТЭ с катализатором из неблагородных металлов.

Циклические дифосфины – основа для материалов с фотофизическими свойствами

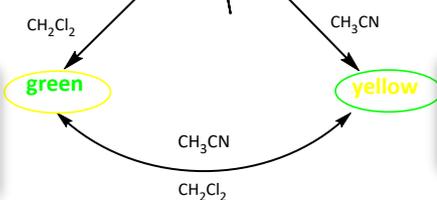


Фотолюминесценция

Сольватохромизм



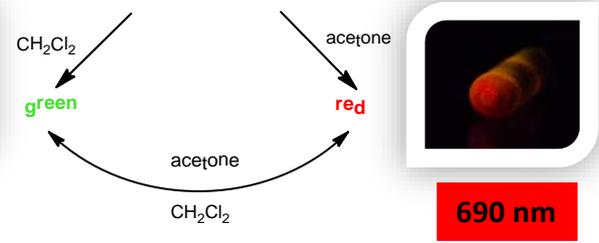
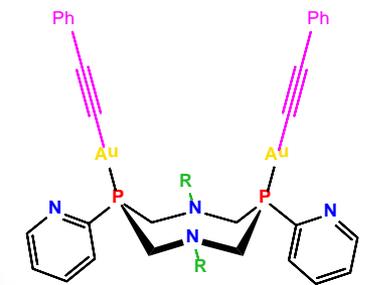
532 nm



570 nm

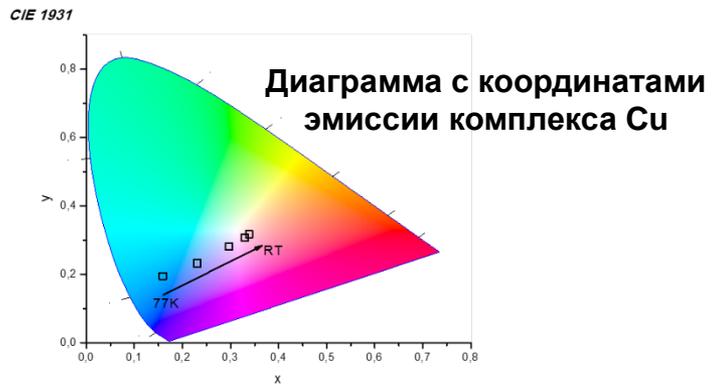
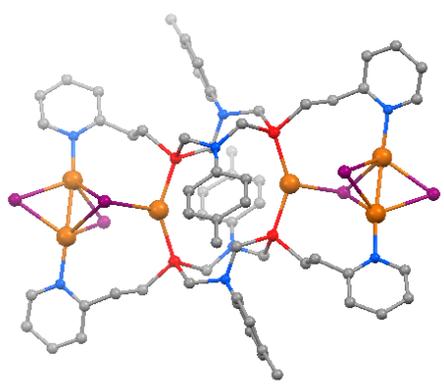
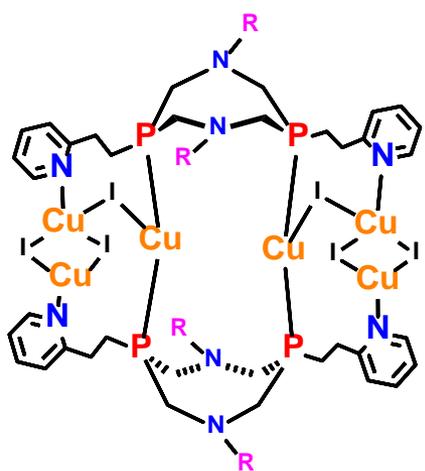


550 nm

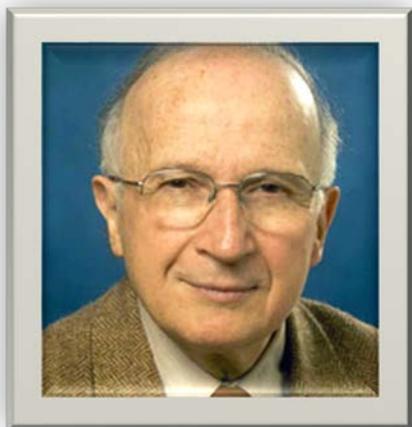


690 nm

Термохромизм



Ответственность ученого перед обществом



Роалд Хоффман (Roald Hoffmann) (1937)

*Нобелевская премия по химии 1981 года.
Формулировка Нобелевского комитета: «За
разработку теории протекания химических
реакций»*



*«...Ученые самой природой обречены творить, и нет никакого способа остановить исследование окружающего нас мира. Если новую молекулу не найдете вы, это сделает кто-то другой. Если существует простой путь синтезировать вещество, то это знание не удастся скрыть независимо от того, будет ли в результате создано спасительное лекарство или разрушительный наркотик. Но при этом я уверен: коль скоро в нас заложено творческое начало, мы должны думать и о том, как будут использованы наши творения. Быть человеком – значит учитывать возможные последствия, даже если нашими творениями может злоупотребить кто-то другой. И такие опасения надо высказывать вслух. Ученые обязаны учитывать последствия своих действий. Эта наша жизнь и с ней шутить нельзя... И именно эта ответственность превращает ученых в участников трагедии, а не в комические персонажи на пьедестале. И именно эта ответственность перед человечеством делает ученого **ЧЕЛОВЕКОМ РАЗУМНЫМ**».*