



**ПУБЛИЧНАЯ ЛЕКЦИЯ**

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

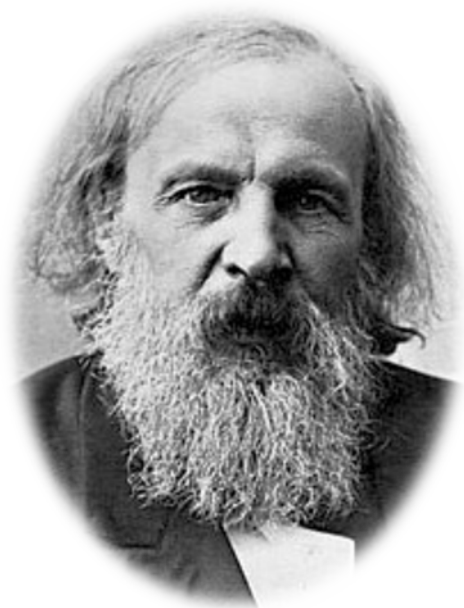
**Академик РАН О.Г. Синяшин**

*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)**



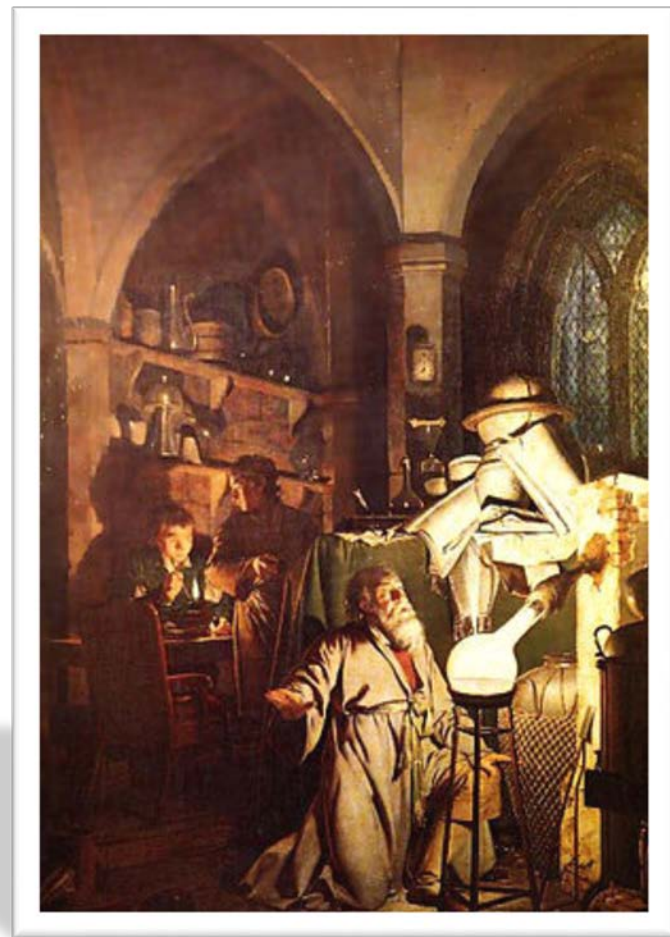
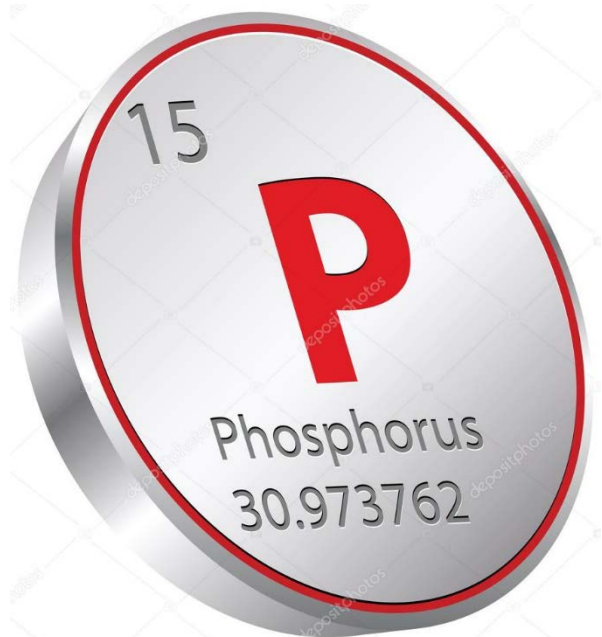
Международный год  
Периодической  
таблицы химических  
элементов



# Открытие фосфора – 350 лет

Открытие: 1669 г.

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



Джозеф Райт

«Алхимик, открывающий фосфор» (1771)

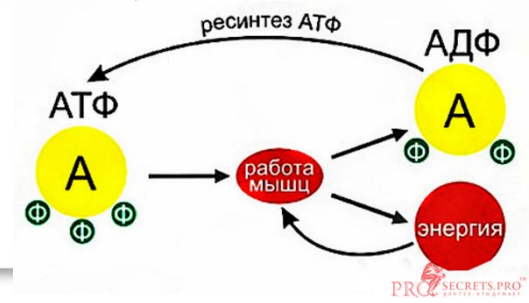
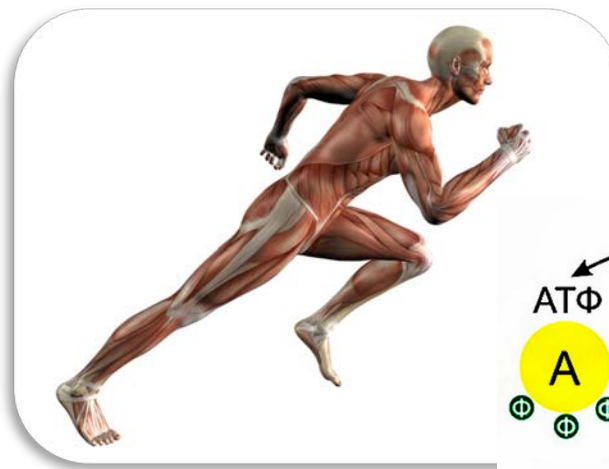
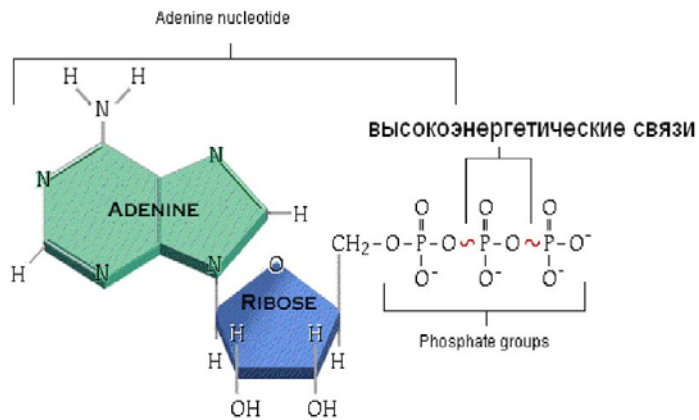


## Фосфор – элемент жизни и мысли

Александр Евгеньевич Ферсман (1883-1945)



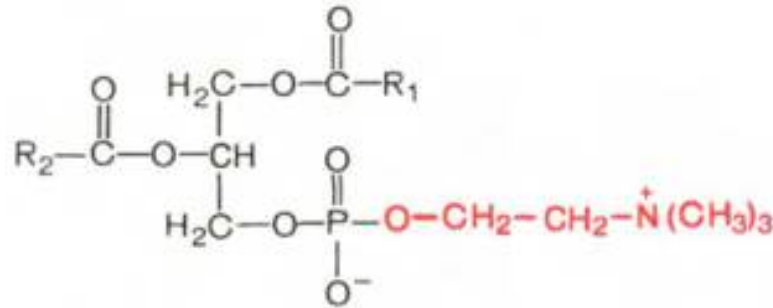
### Структура АТФ



# Органическая химия фосфора в первой половине XIX века



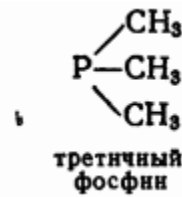
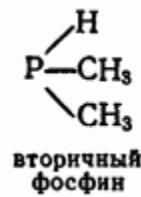
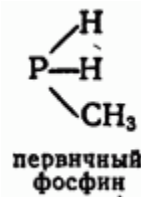
**Луи Воклен (*Louis-Nicolas Vauquelin*) (1763-1829)**



1811 г.

Фосфатидилхолин (лецитин)

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



1847 г.

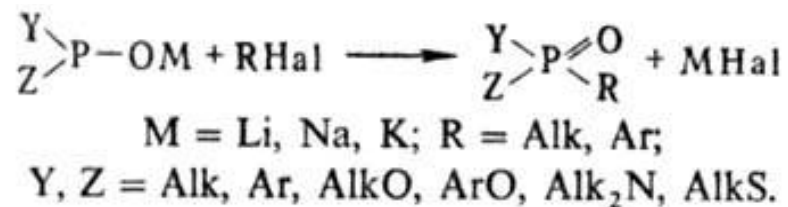


# Органическая химия фосфора на рубеже XIX и XX веков



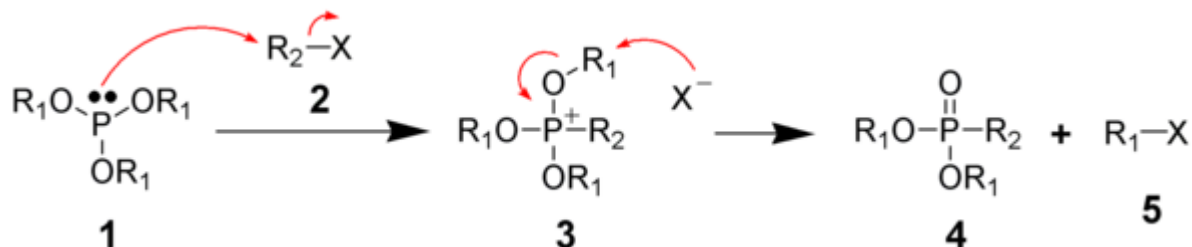
**Август Михаэлис (*August Michaelis*) (1847-1916)**

**1898 г.**



**Александр Ермингельдович Арбузов (1877-1968)**

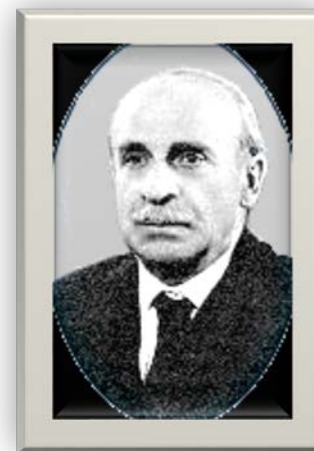
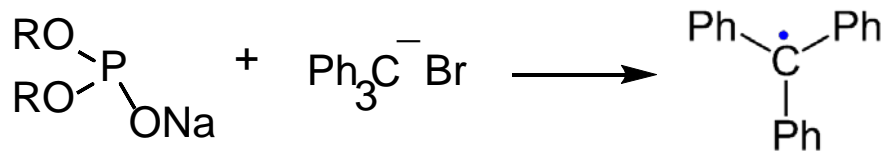
**1905 г.**



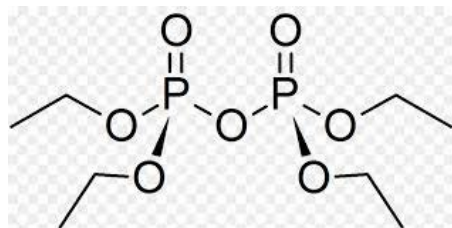
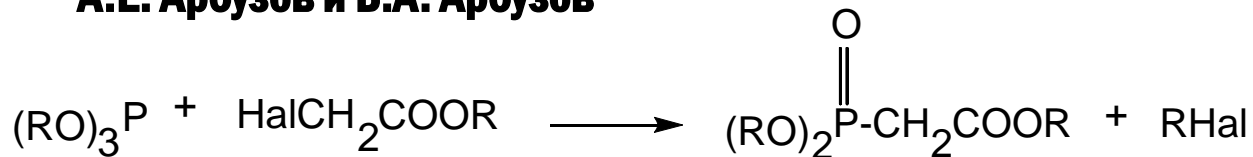
# Органическая химия фосфора в первой половине XX века



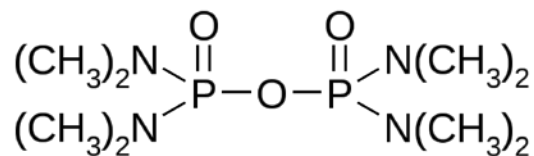
**А.Е. Арбузов и Б.А. Арбузов**



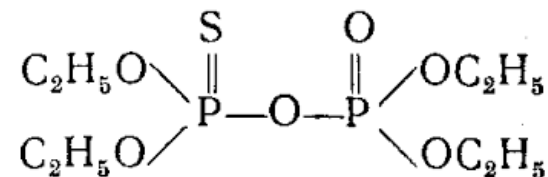
**А.И. Разумов**



*Тетраэтилпирофосфат*



*Октаметил*

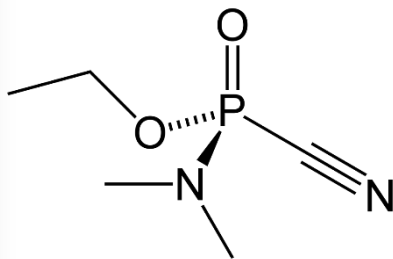


*Пирофос (Фосарбин)*

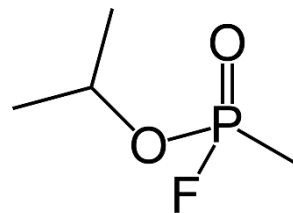
# Органическая химия фосфора в первой половине XX века



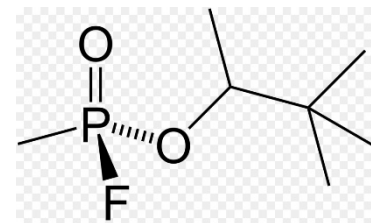
Герхард Шрадер (*Gerhard Schrader*) (1903-1990)



ТАБУН



ЗАРИН

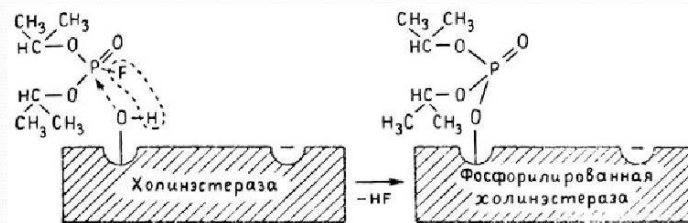


ЗОМАН



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

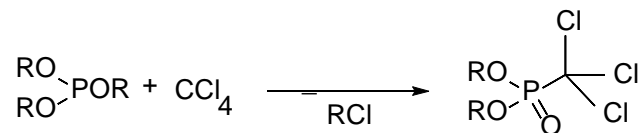
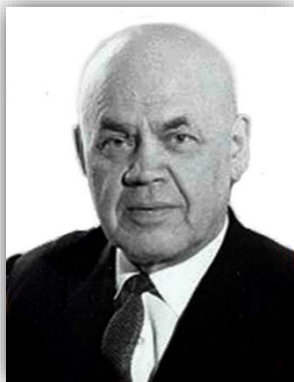


академик  
А.В. Кирсанов

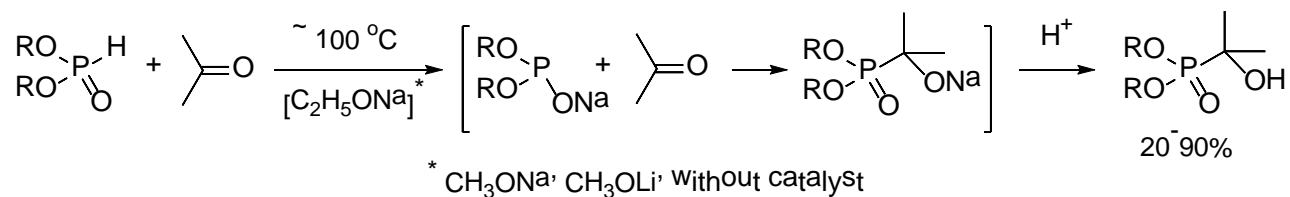
академик  
Л.Н. Марковский

академик  
В.П. Кухарь

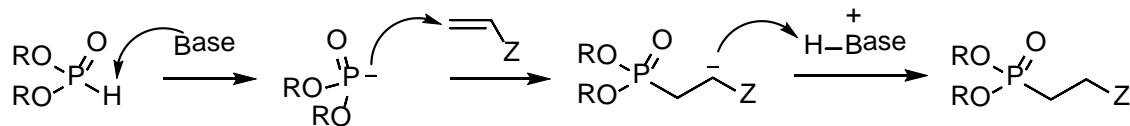
# Казанская школа химиков-фосфороргаников второй половины XX века



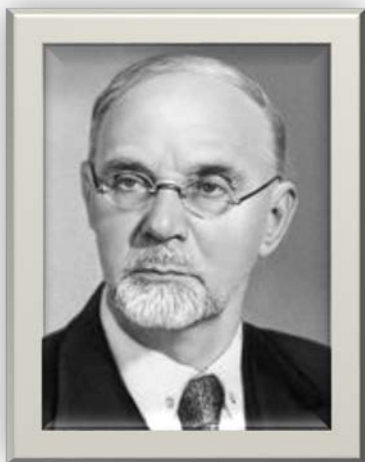
**Гильм Хайревич Камай (1901-1970)**



**Василий Семенович Абрамов (1904-1968)**



**Аркадий Николаевич Пудовик (1916-2006)**



**Александр Ерминингельдович Арбузов (1877-1968)**

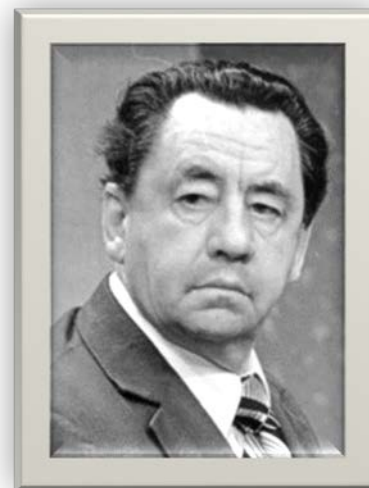
*Номинировался на получение Нобелевской премии четыре раза: в 1956, 1957, 1961 и 1962 годах.*



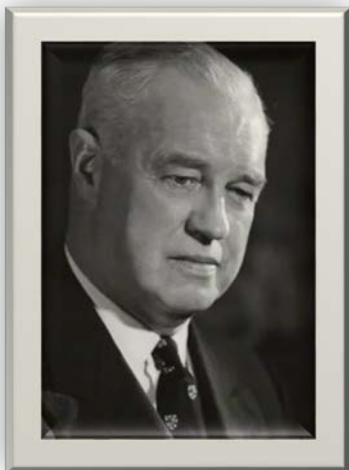
Ленинская премия **1975** года за цикл работ «**Новые пути синтеза и изучение строения ФОС**» (1954—1975)



**Борис Александрович Арбузов**  
(1903-1991)

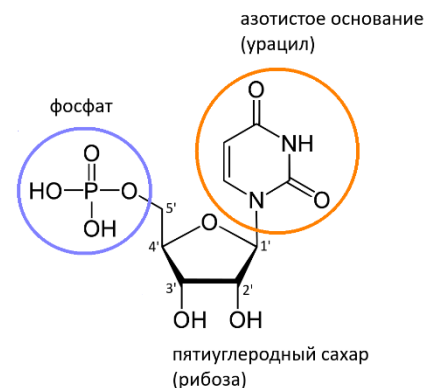


**Аркадий Николаевич Пудовик**  
(1916-2006)



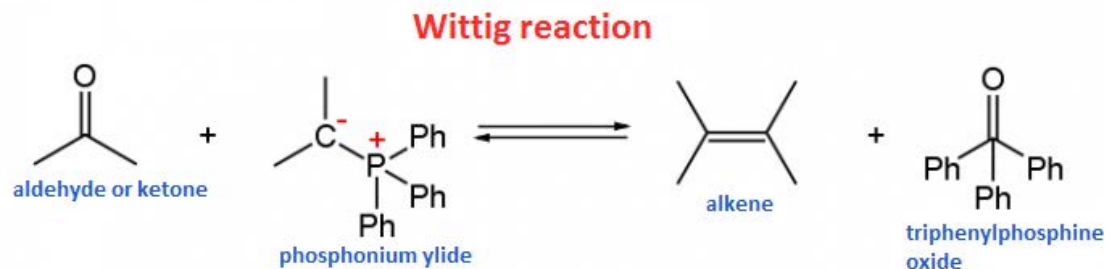
## Александр Тодд (*Alexander Todd*) (1907-1997)

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



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

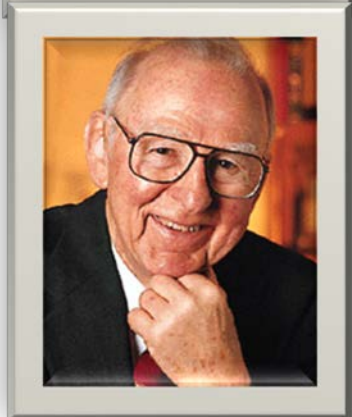
Нобелевская премия по химии 1979 года. Формулировка Нобелевского комитета: «За разработку новых методов органического синтеза сложных бор- и фосфорсодержащих соединений»



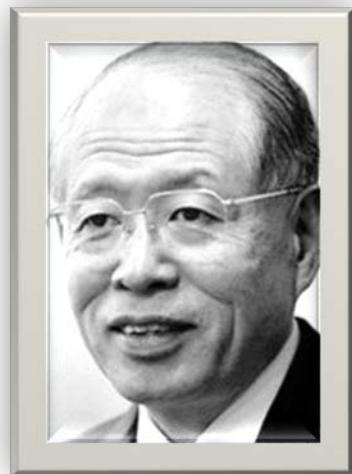


### Эдмонд Фишер (*Edmond Fischer*) (1920)

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

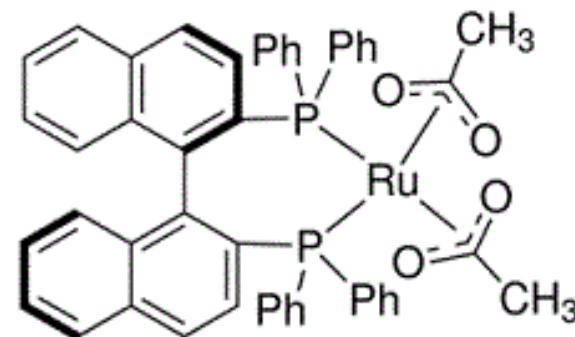


### Эдвин Кребс (*Edwin Gerhard Krebs*) (1918-2009)

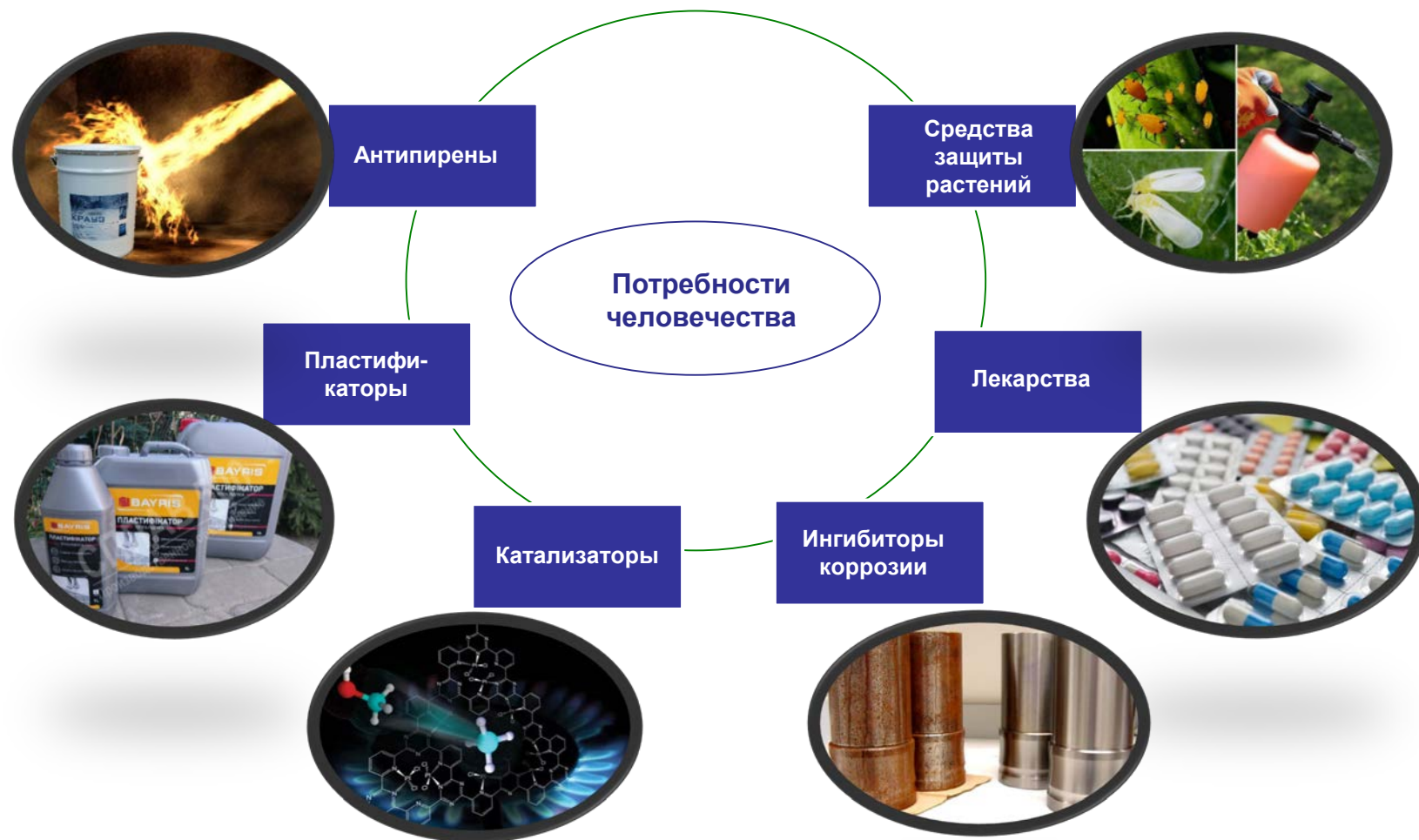


### Рёджи Ноёри (*Ryoji Noyori*) (1938)

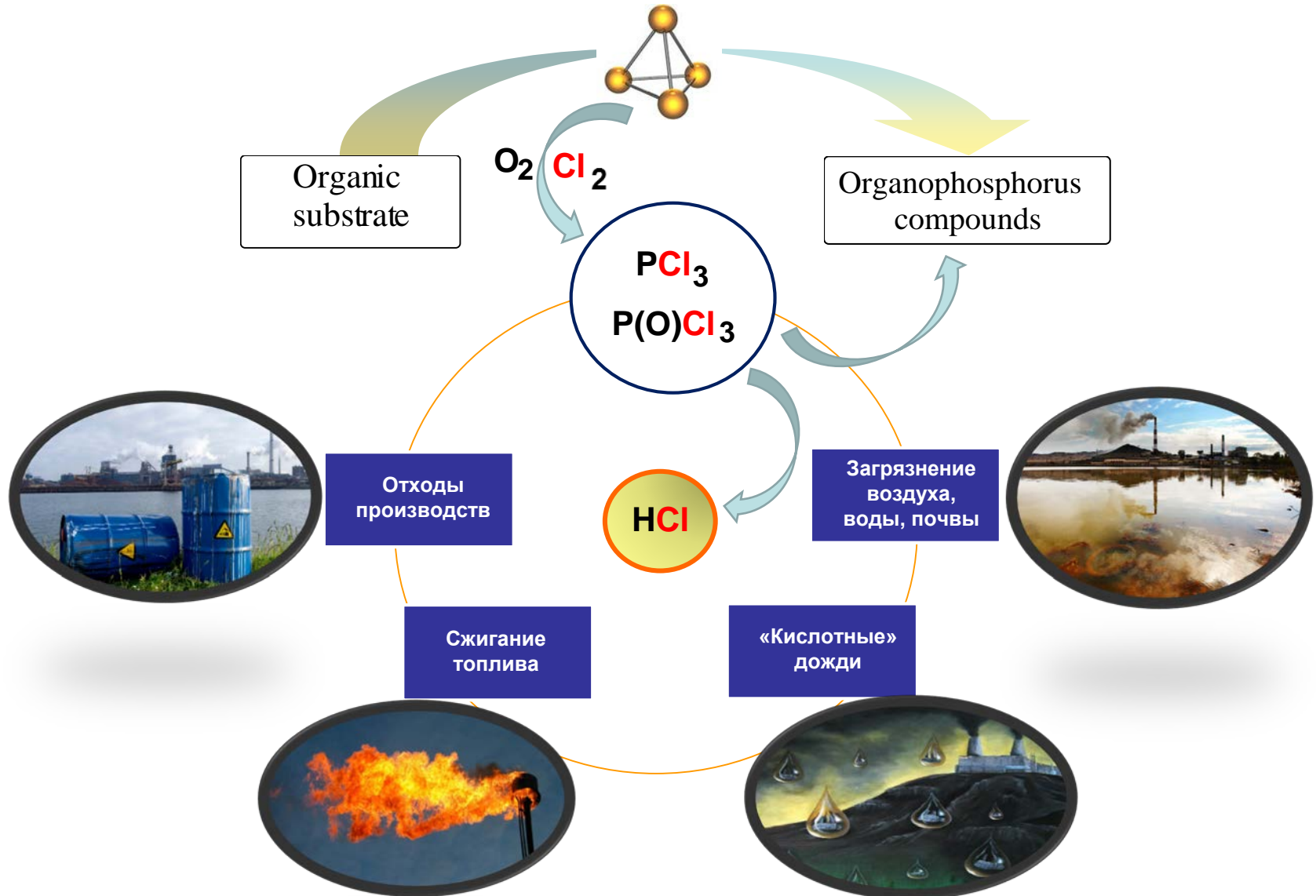
Нобелевская премия по химии 2001 года. Формулировка Нобелевского комитета: «За работы по хиральным катализаторам гидрирования»



# 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

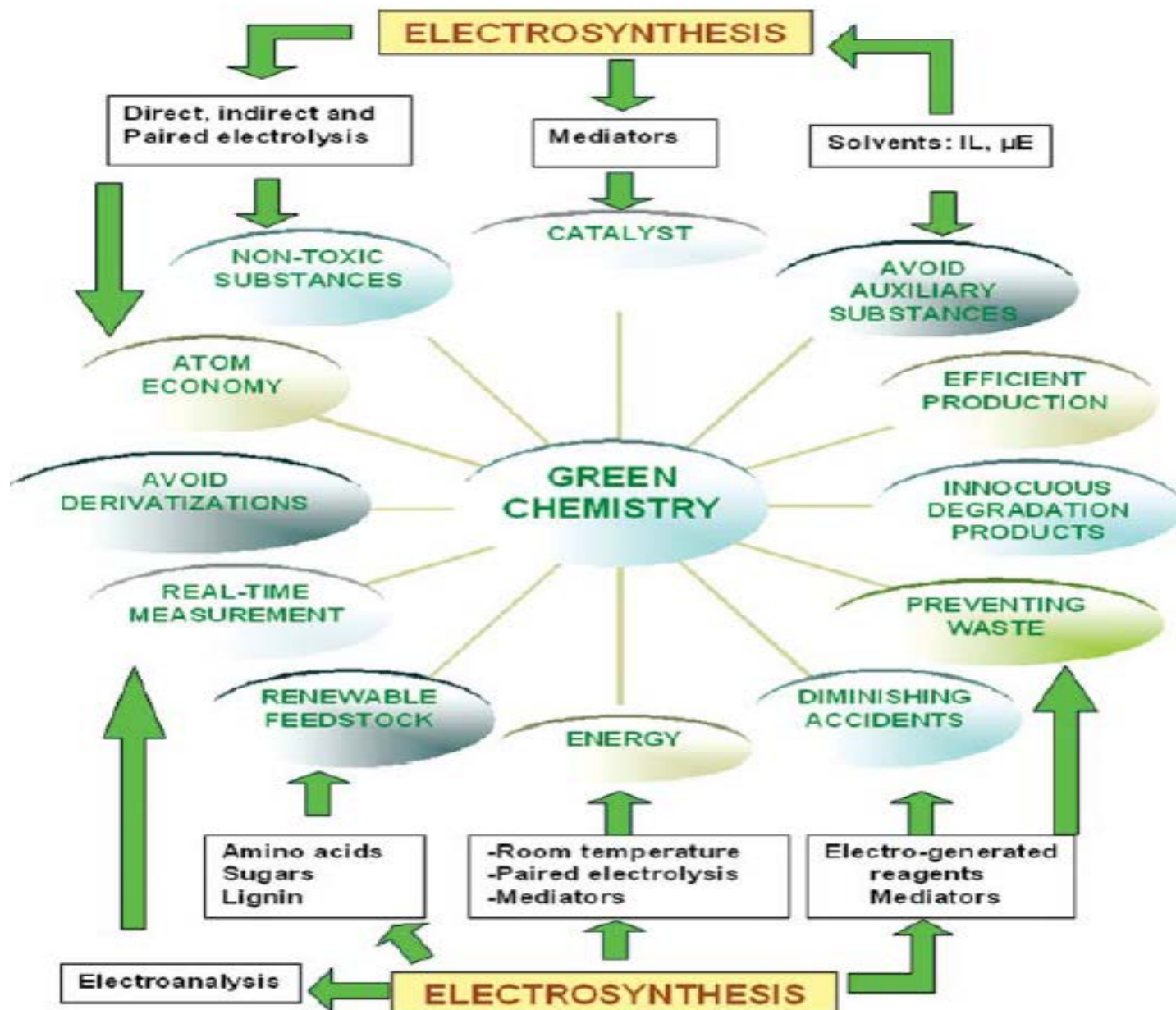
Цель **«зеленой» химии** – предотвращение загрязнения на самых начальных стадиях планирования и осуществления химических процессов.

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



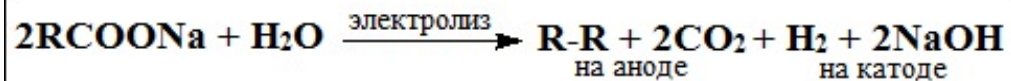
Его **12 принципов «Зеленой» химии** значительно изменили пейзаж химической промышленности в Соединенных Штатах и других странах.

# Электросинтез и 12 принципов «зеленой» химии

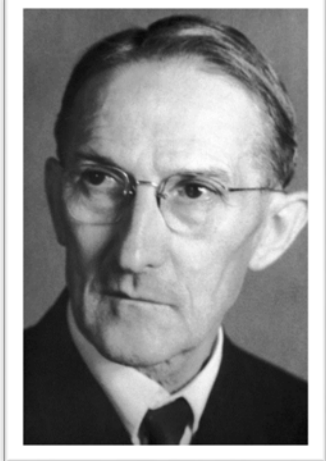




**Герман Кольбе (*Hermann Kolbe*) (1818-1884)**



1849 г.

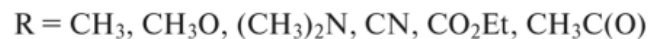
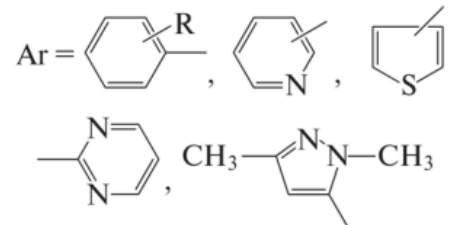
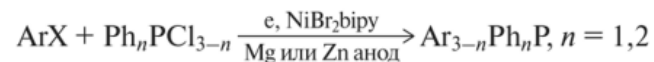


**Ярослав Гейровский (*Jaroslav Heyrovsky*) (1890-1967)**

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

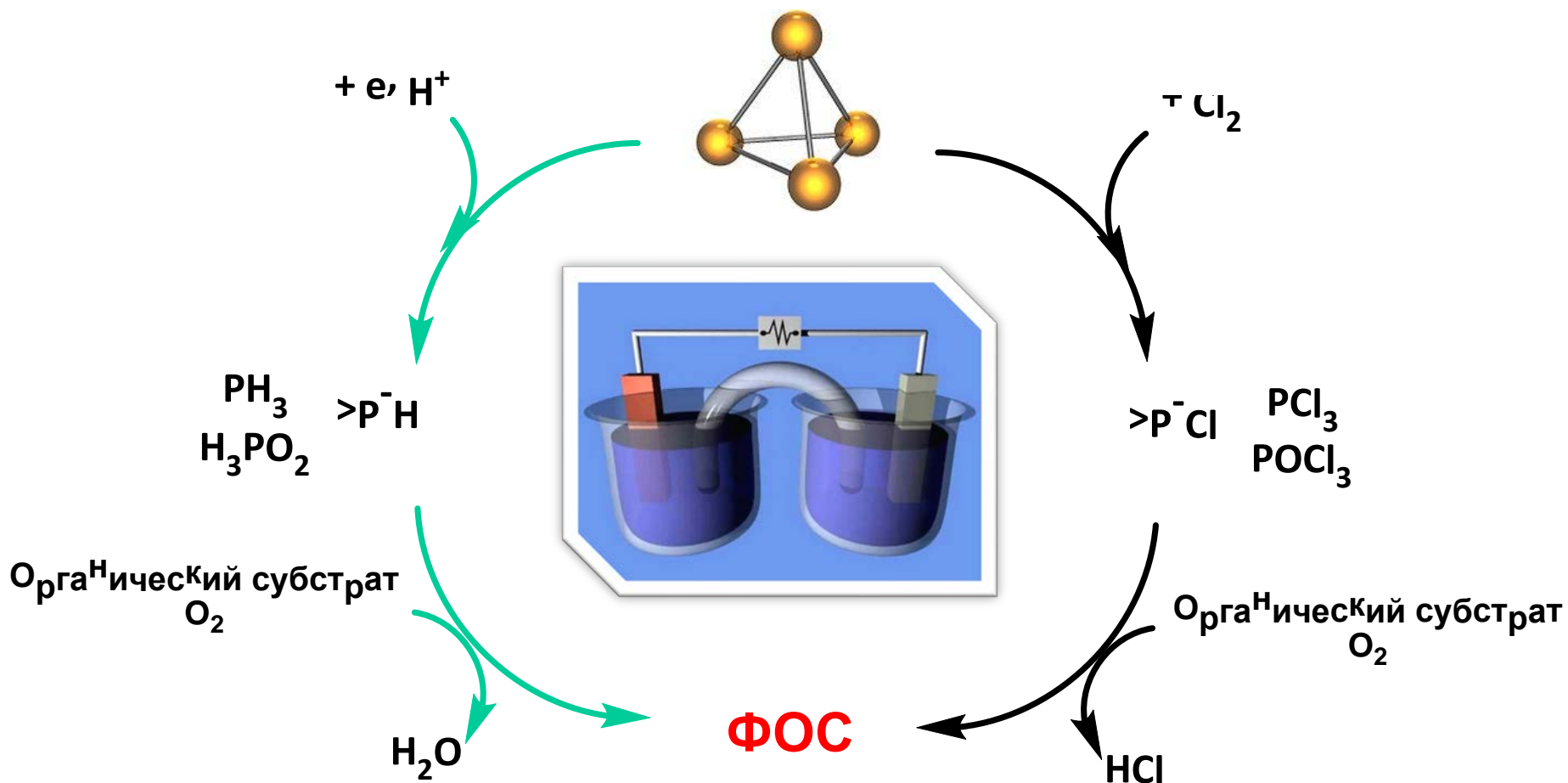


**Юрий Михайлович Каргин (1931)**

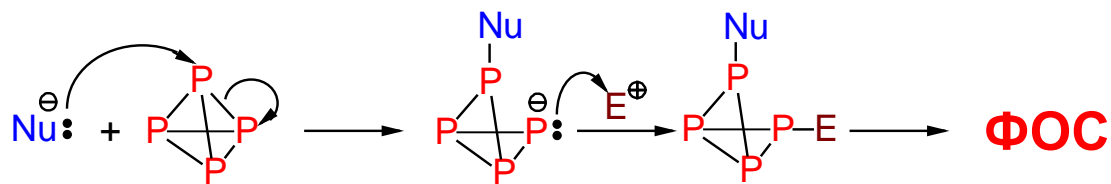


(5.47)

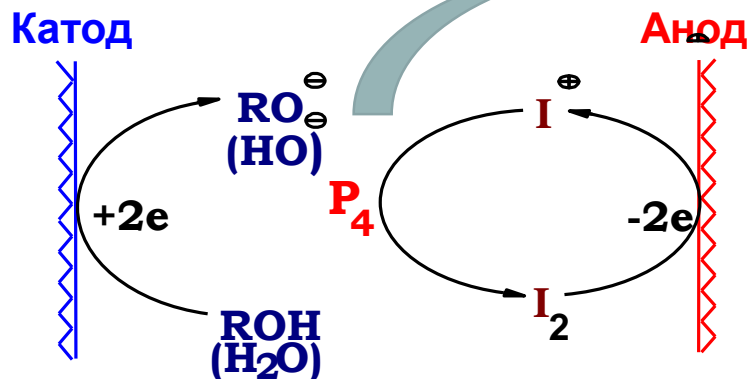
# Электрохимия – как альтернатива классическим методам синтеза ФОС



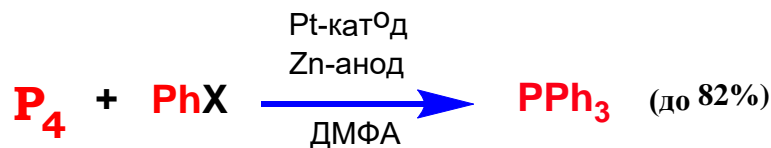
# Электросинтез эфиров кислот фосфора и третичных фосфинов из P<sub>4</sub>



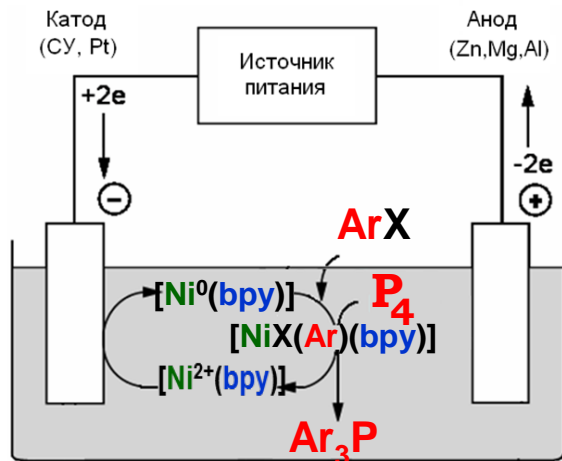
Ю.Г. Будникова



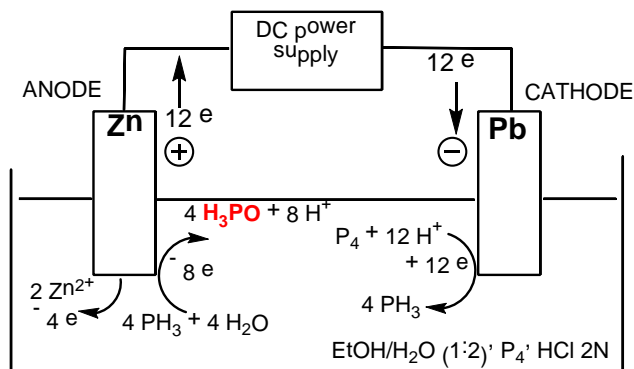
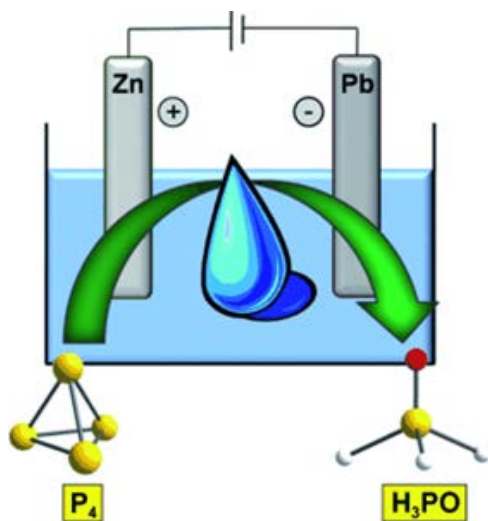
- $(\text{RO})_3\text{P}\text{O}$  (90%)
- $(\text{RO})_2\text{P}\text{HO}$  (60%)
- $\text{H}_3\text{P}\text{O}_3$  (80%)
- $[(i\text{-RO})_2\text{P}(\text{O})]_2\text{O}$  (80%)



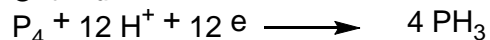
Д.Г. Яхваров



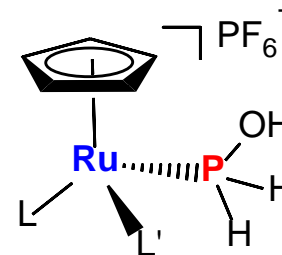
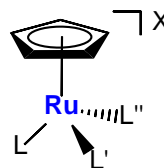
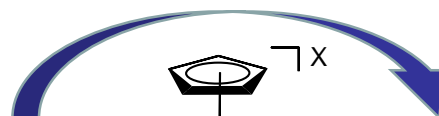
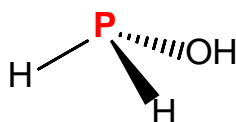
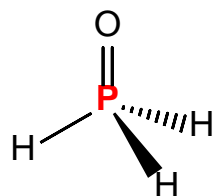
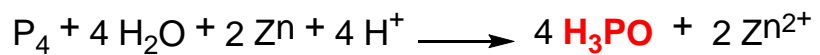
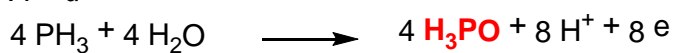
# Окись фосфина – от гипотезы к реальности



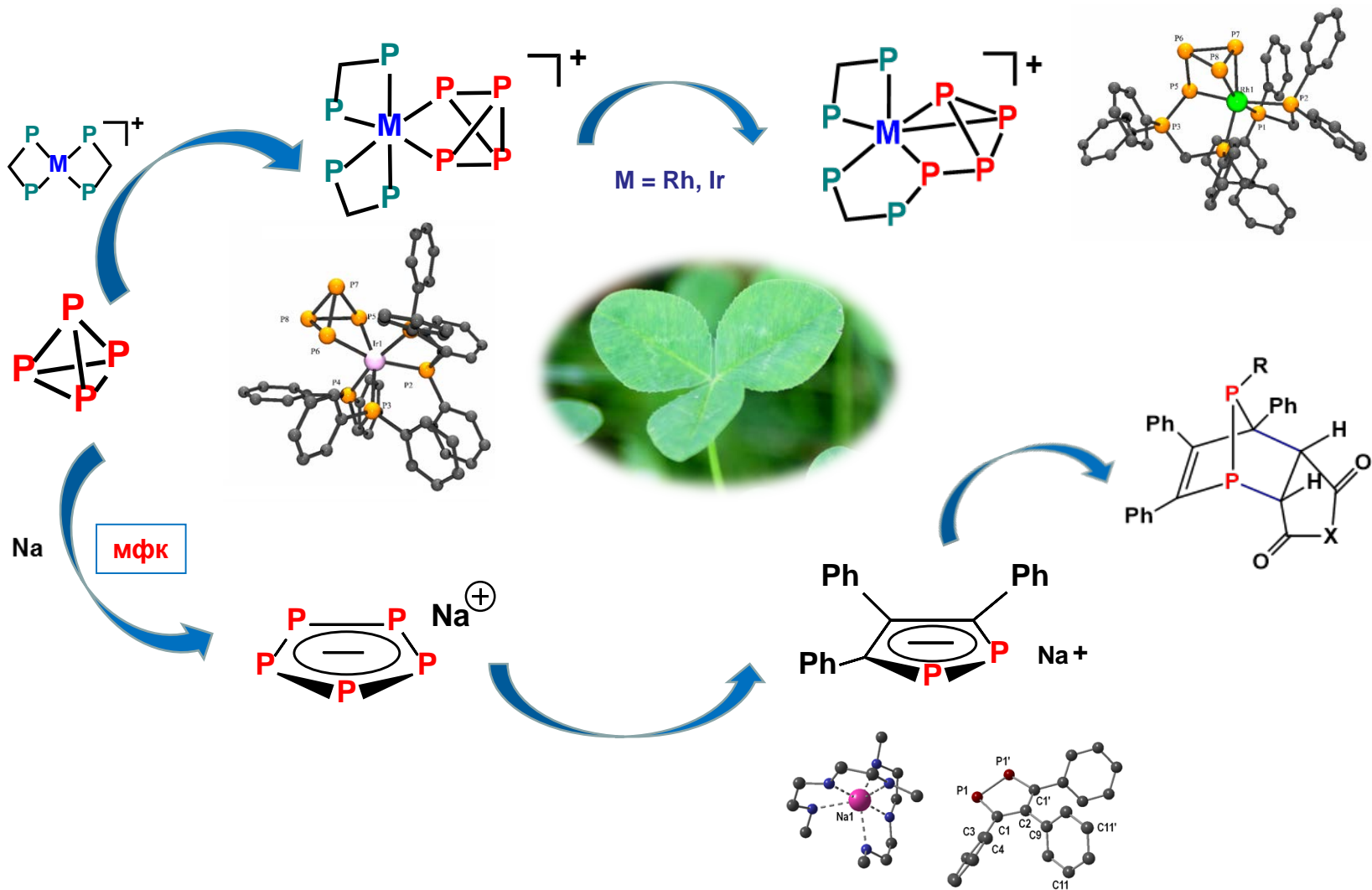
*Cathode*



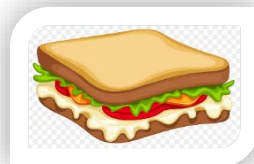
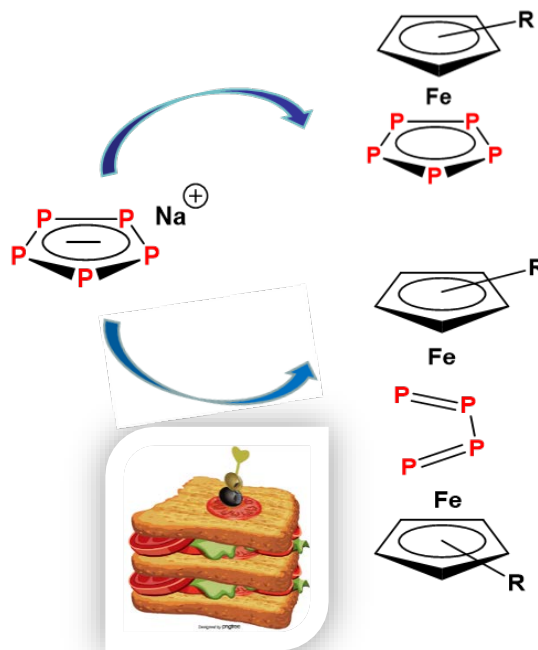
*Anode*



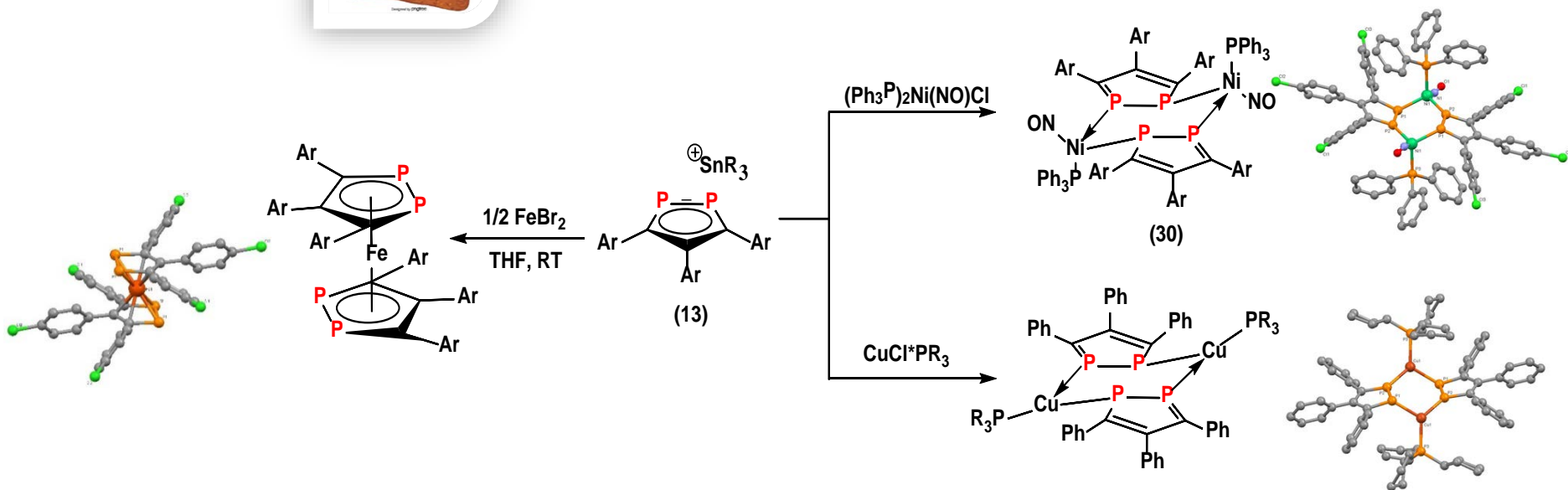
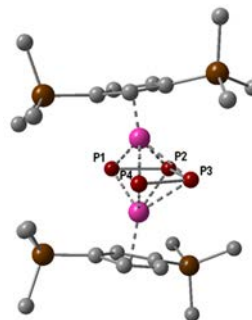
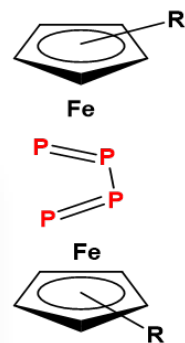
# Трансформация молекулы P<sub>4</sub> под действием металлов



# Координационная химия фосфолид-анионов

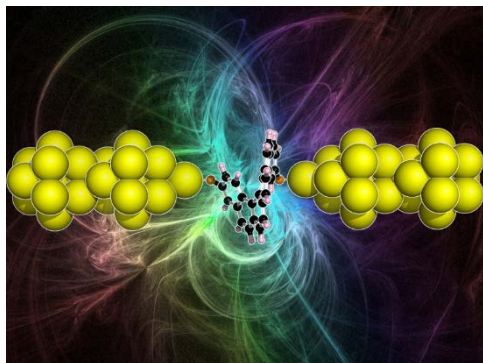


**В.А. Милуков**

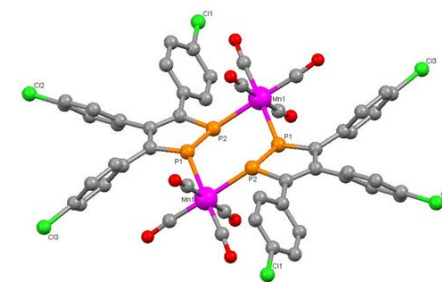
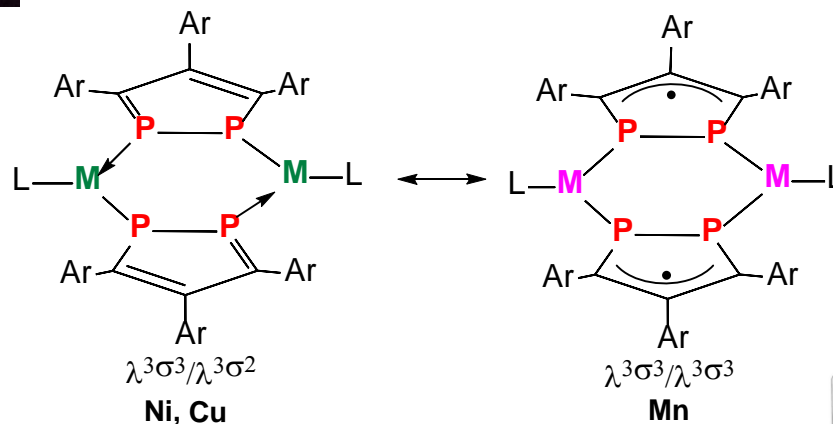
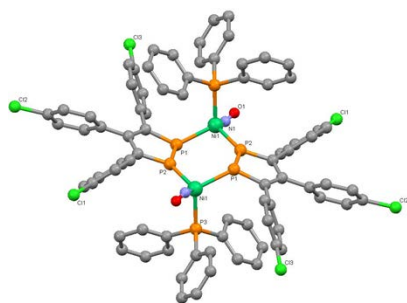




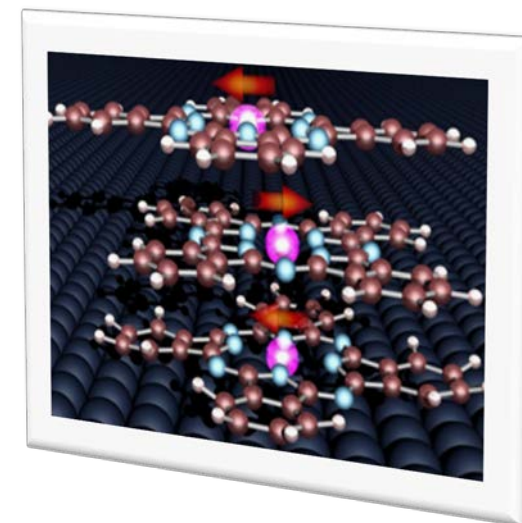
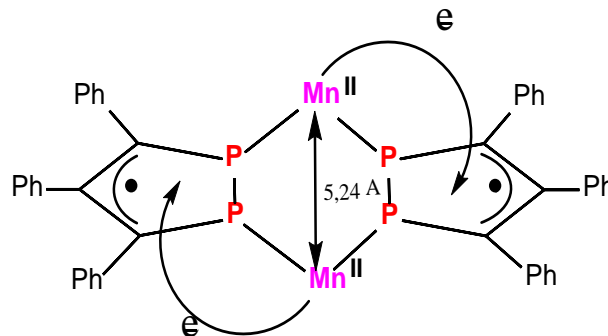
# Молекулярная электроника: фосфорорганические молекулярные магнетики



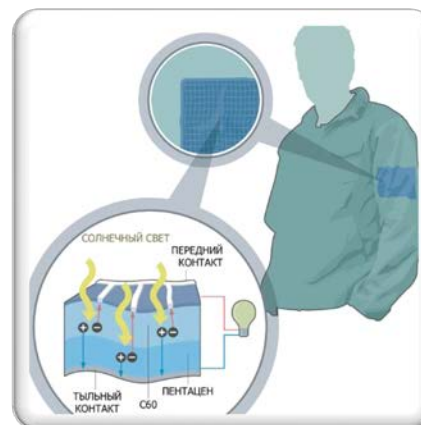
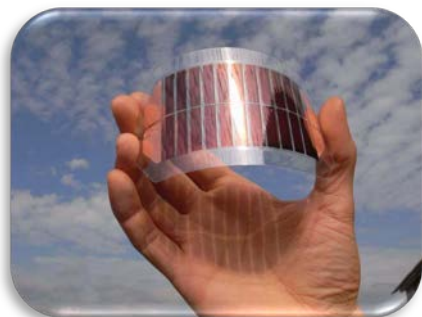
Молекулы-магниты привлекают огромное внимание как элементы высокоплотной магнитной памяти, как элементы квантового компьютеринга и спинтроники. Молекулярные магнетики - элементная база компьютерных технологий.



$d^5$  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.  $\mu_{\text{eff}} = 6,93 \mu\text{B}$ ;  $S = 6/2$

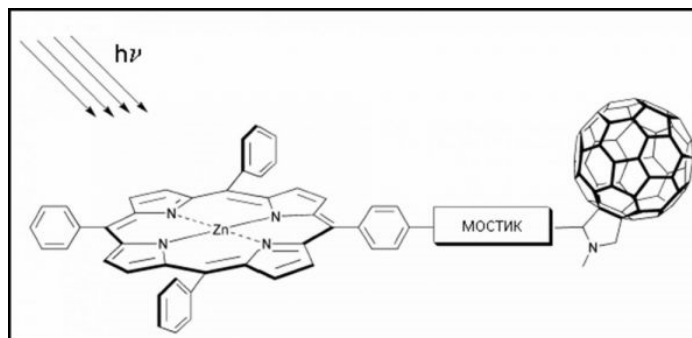


# Молекулярная электроника: органические солнечные батареи



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.

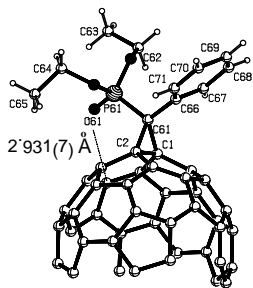
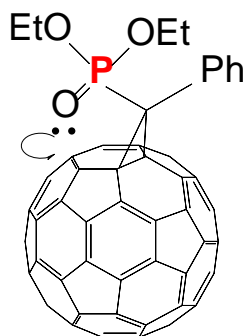
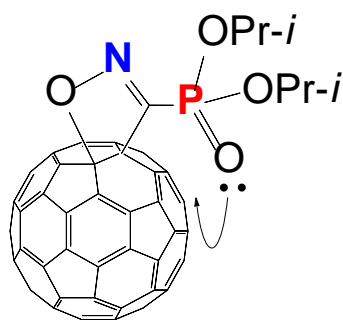
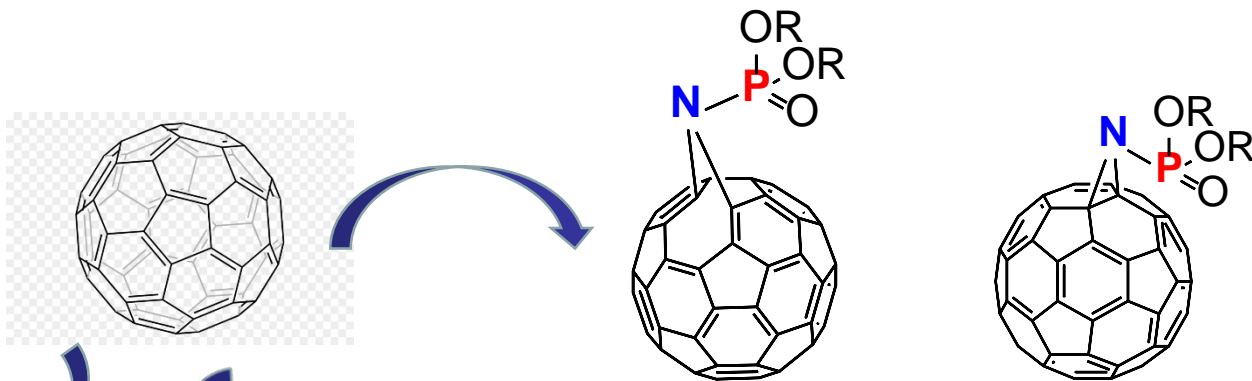
**Чин Танг (Ching W. Tang) (1947)**



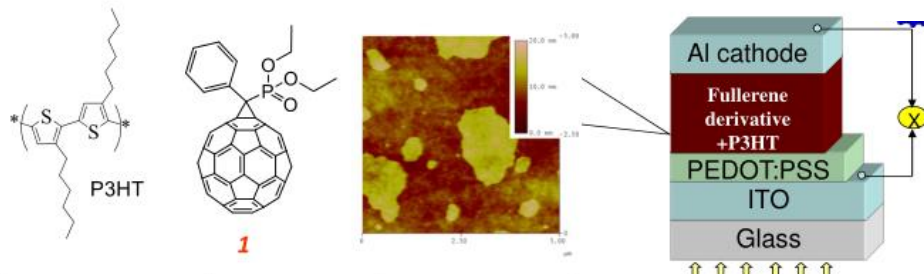
# Молекулярная электроника: фосфорсодержащие фуллерены как элементы органических солнечных батарей



**И.П. Романова**



## ПАРАМЕТРЫ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

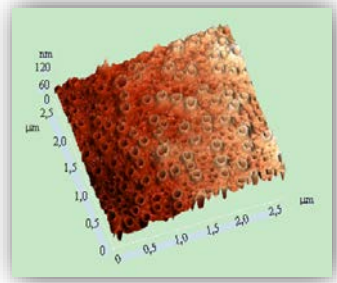
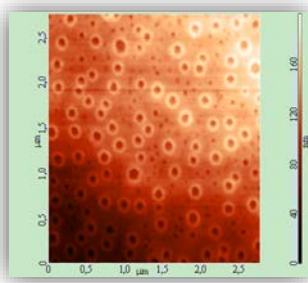
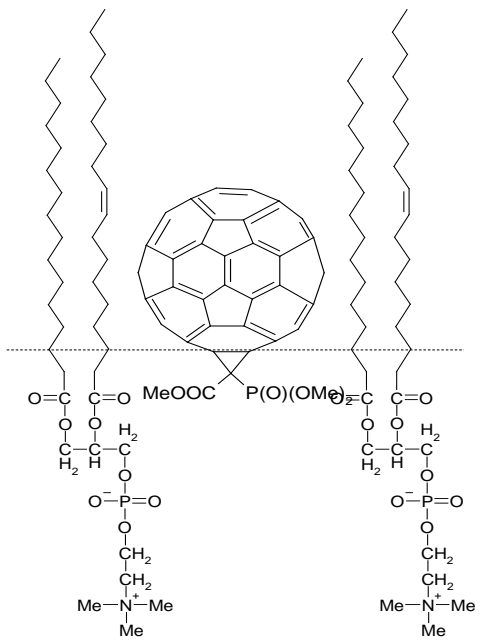
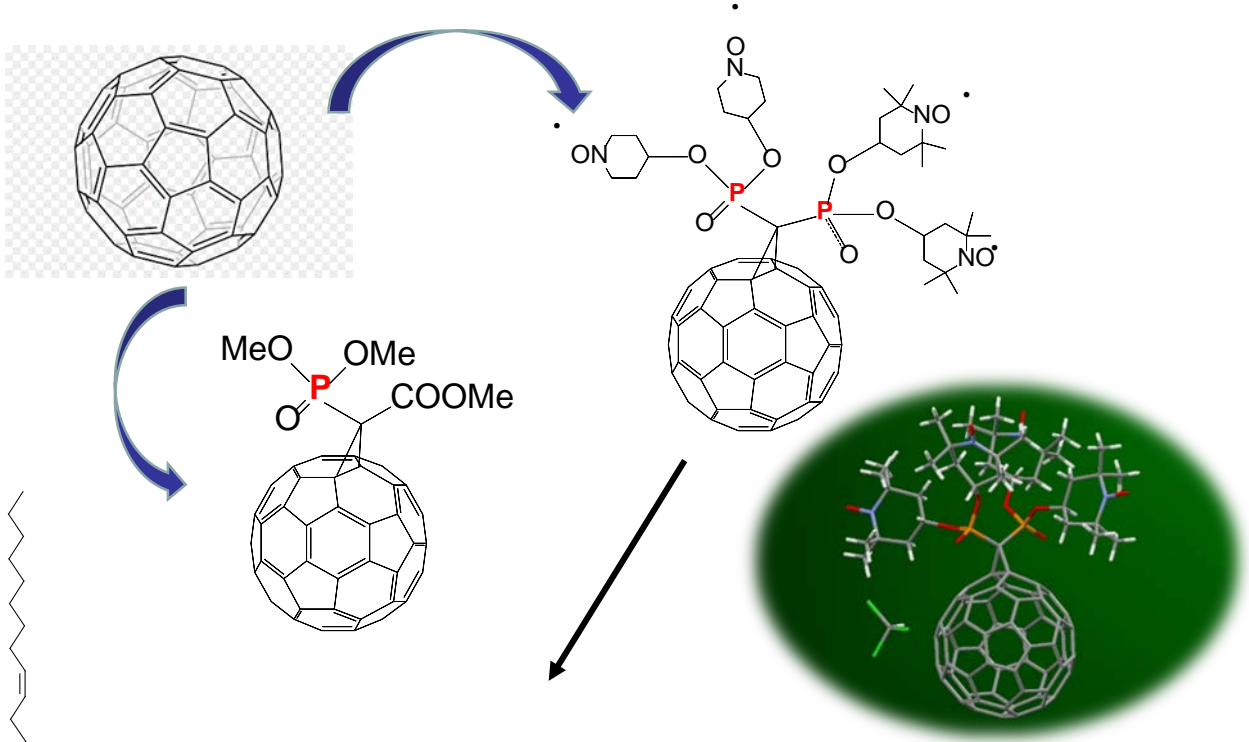


Композит	$I_{cs}$ , mA/cm <sup>2</sup>	$V_{oc}$ , mV	FF, %	$\eta$ , %
РЗНТ/1 без прогрева	<b>7.6</b>	<b>600</b>	<b>35</b>	<b>1.60</b>
РЗНТ/1 прогрев 155 °С 3 мин.	4.0	550	47	1.04
РЗНТ/РСВМ прогрев 155 °С 3 мин.	7.0	580	58	2.38

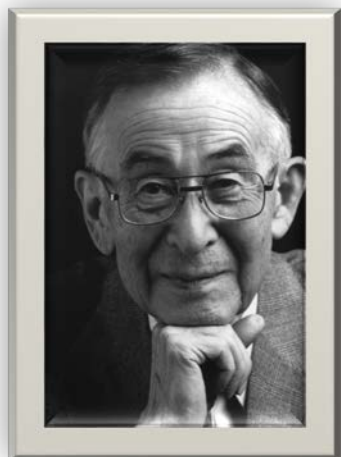
# Формирование пленок Лангмюра-Блоджетт на основе фосфорсодержащих фуллеренов



**И.А. Нуретдинов  
(1935-2019)**

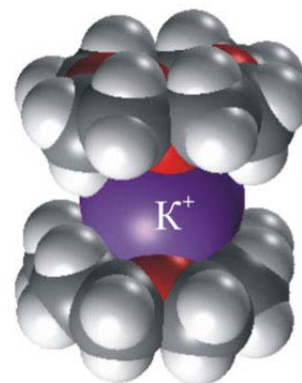
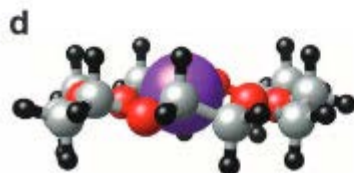
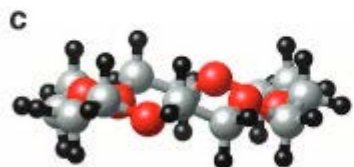
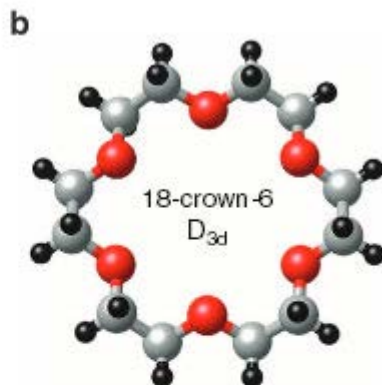
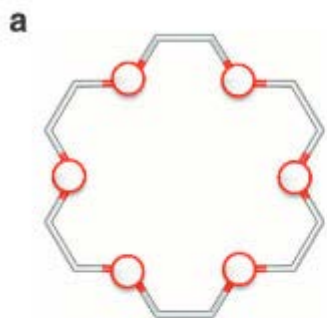


# Краун-соединения – основа супрамолекулярной химии



**Чарльз Педерсен (Charles Pedersen) (1904-1989)**

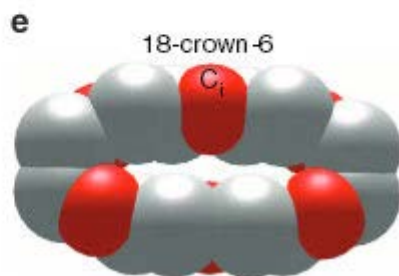
Нобелевская премия по химии 1987 года. Формулировка Нобелевского комитета: «за разработку и применение молекул со структурно-специфическими взаимодействиями высокой селективности».



A

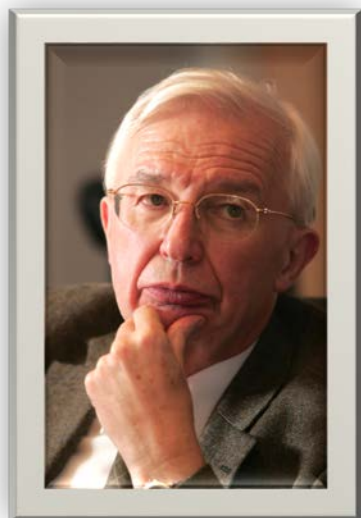


Б



«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».

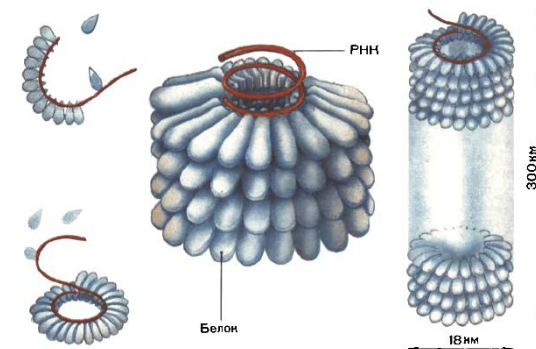
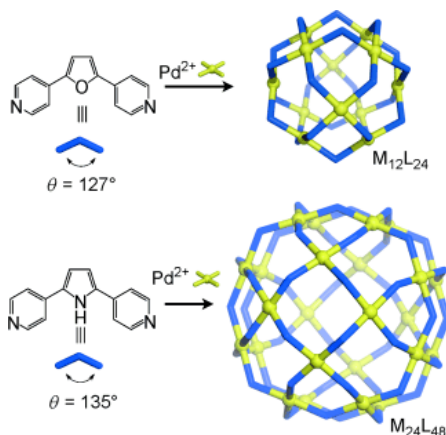


**САМООРГАНИЗАЦИЯ**

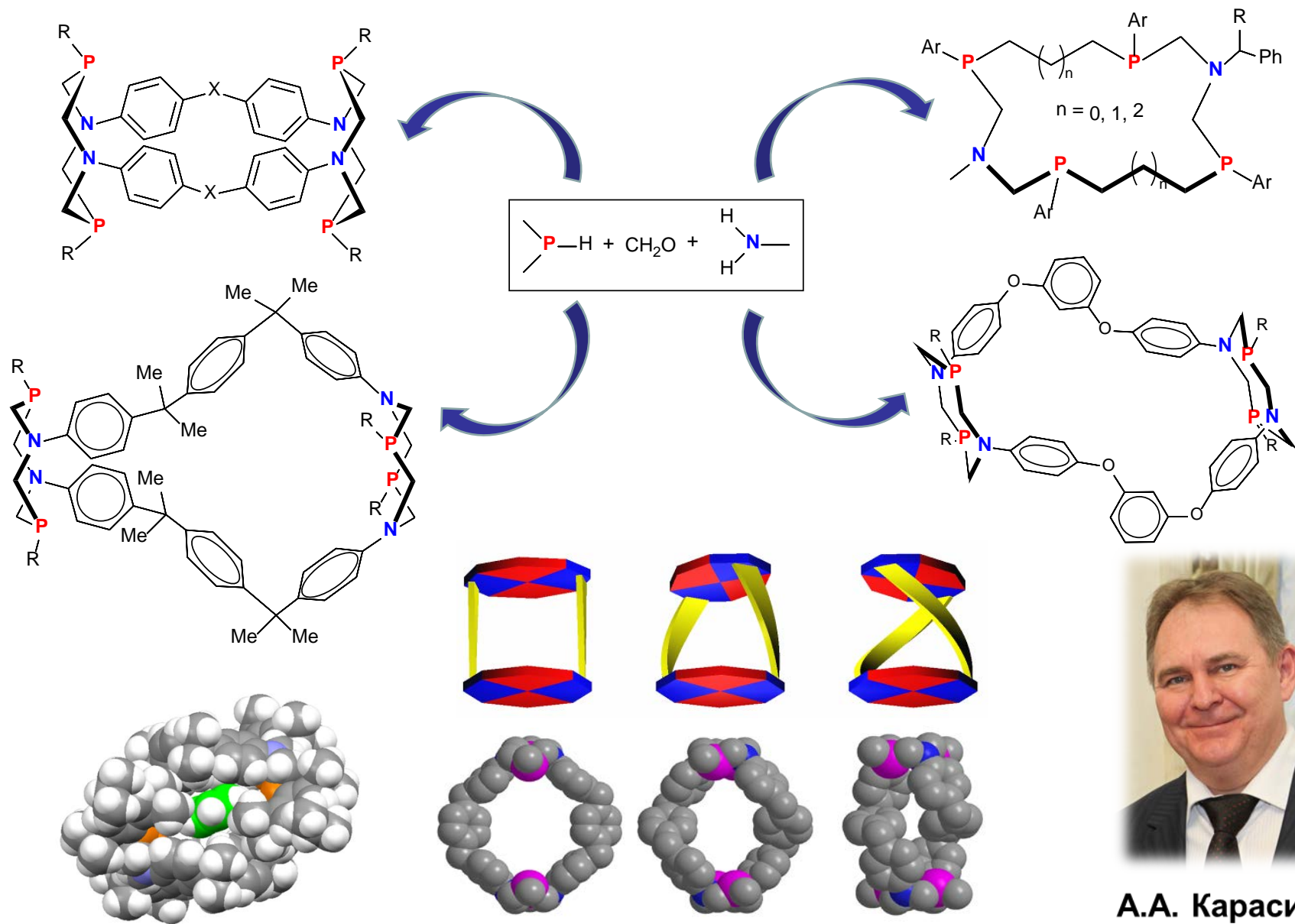
**Классическая**

**Координационная**

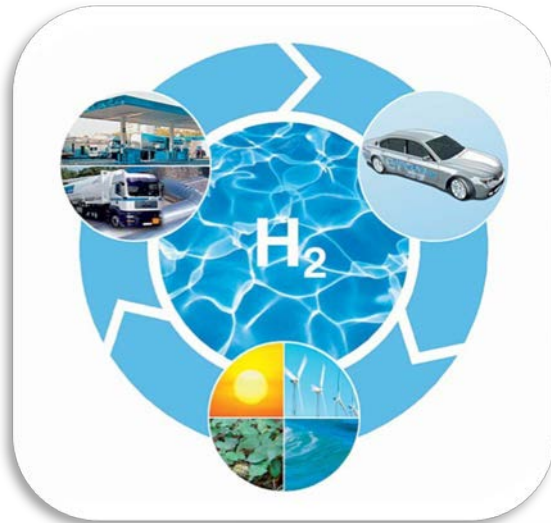
**Ковалентная**



# Новое поколение фосфорных макроциклов: коранды, циклофаны, криптанды



# Водородная энергетика – тренд XXI века



HYDROGEN  
 BESIDES CO<sub>2</sub> 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 demand<sup>1</sup>



~560 Mt

annual CO<sub>2</sub> abatement<sup>2</sup>



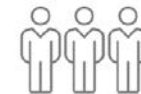
~EUR 820bn

annual revenue (hydrogen and equipment)



~15%

reduction of local emissions (NO<sub>x</sub>) relative to road transport

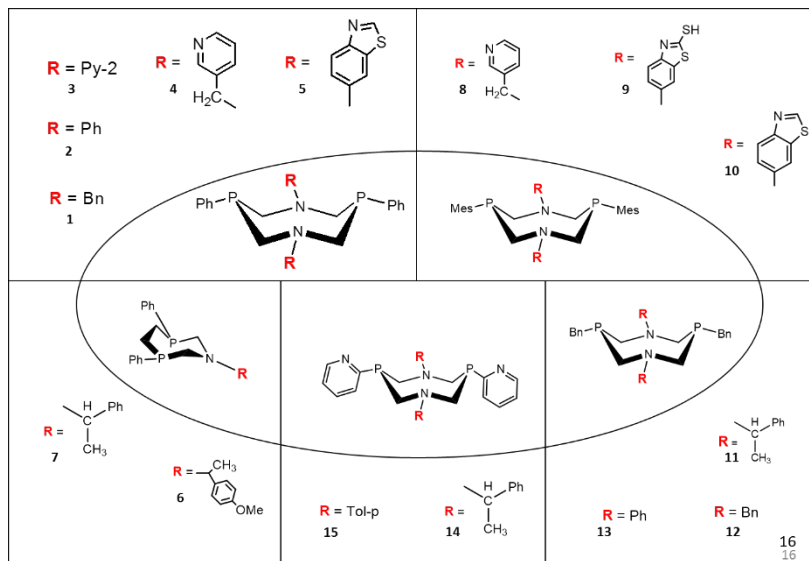
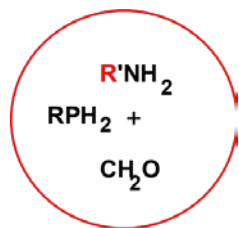
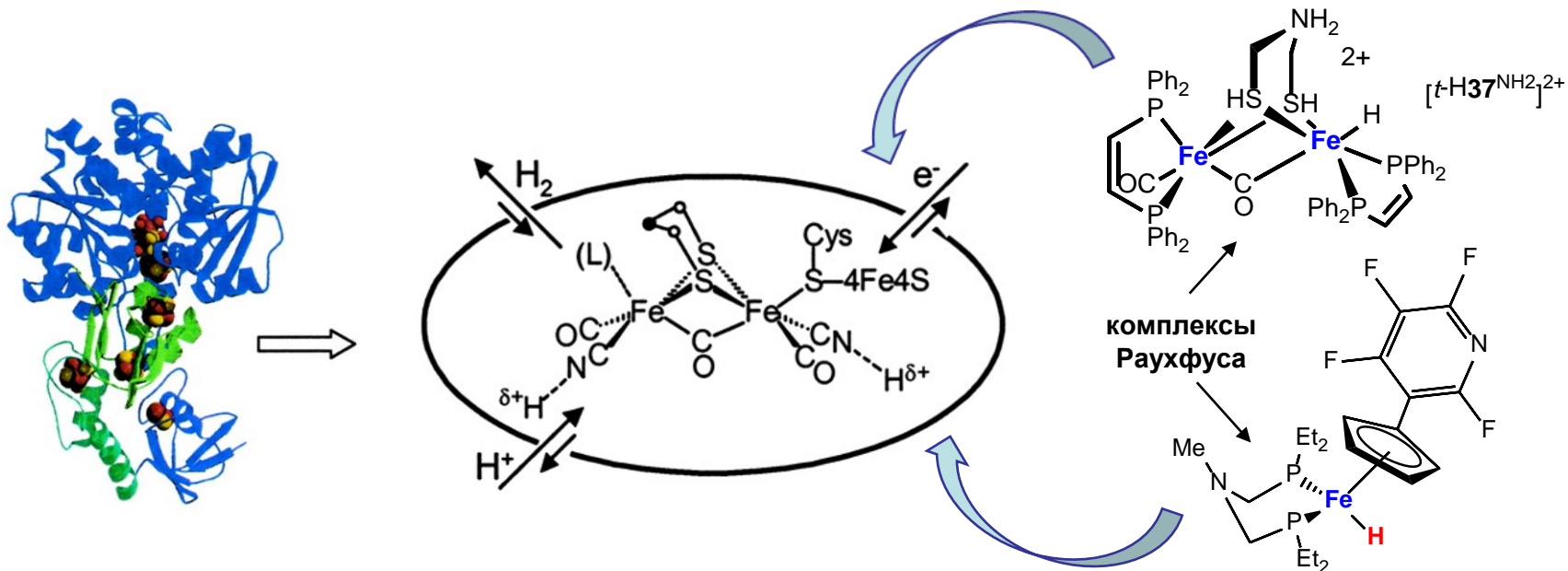


~5.4m

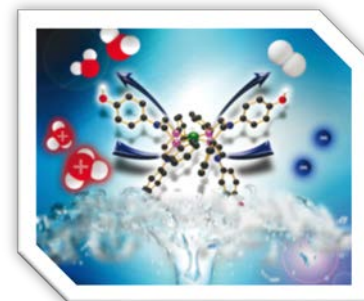
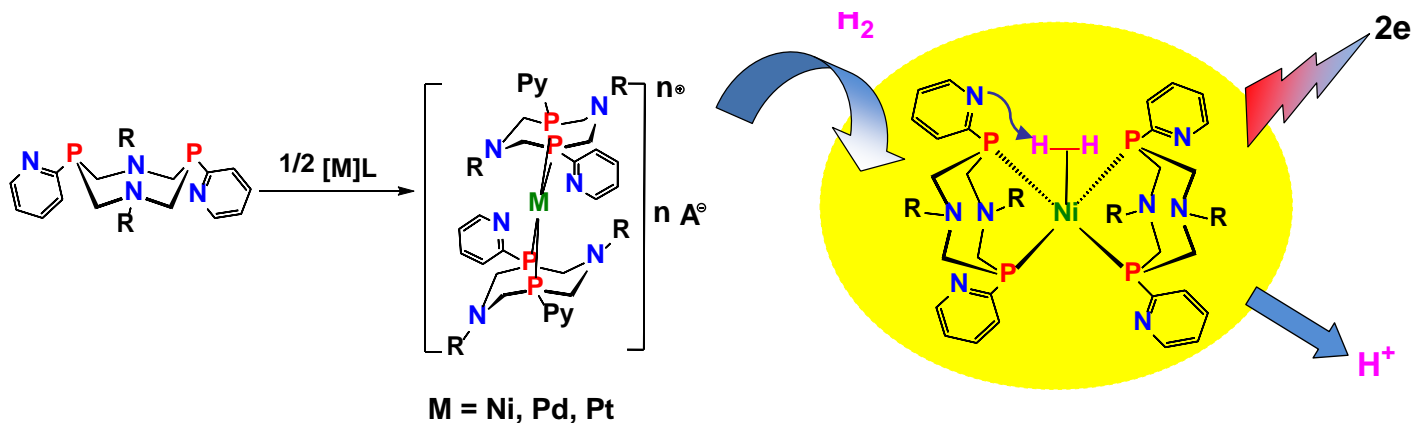
jobs (hydrogen, equipment, supplier industries)<sup>3</sup>



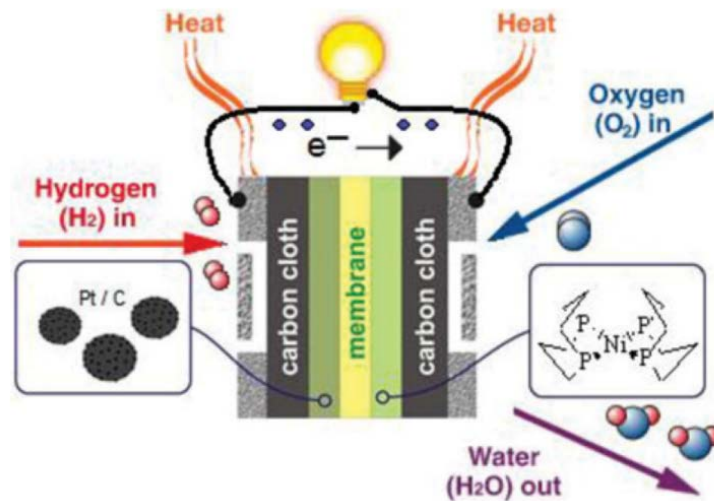
# Гидрогеназа – катализатор получения водорода



# Новые биомиметические катализаторы получения водорода



**М.К. Кадиров**

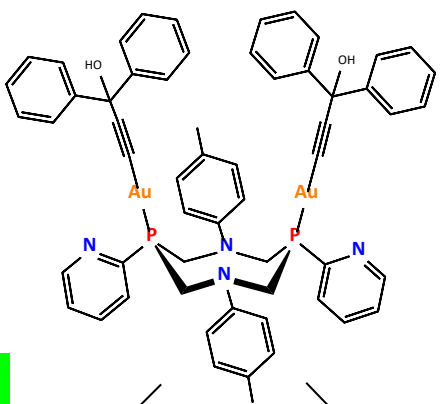


Использование Ni-комплекс/C на аноде и Pt/C на катоде позволяет достичь плотность мощности 14,66 мВт/см<sup>2</sup>, что является одним из самых высоких значений для ТЭ с катализатором из неблагородных металлов.

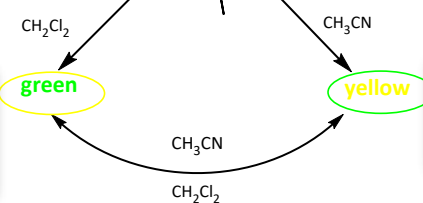
# Циклические дифосфины – основа для материалов с фотофизическими свойствами



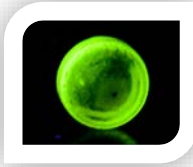
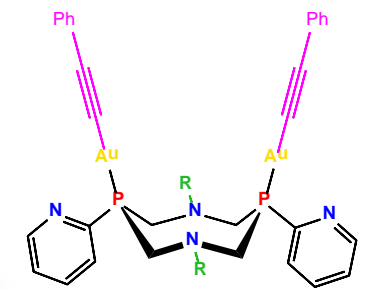
**Сольватохромизм**



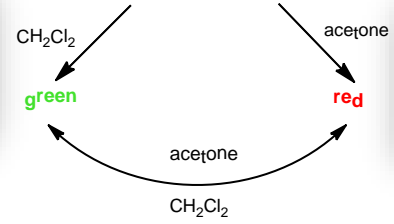
**532 nm**



**570 nm**

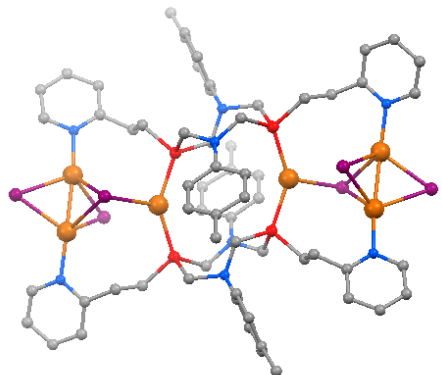
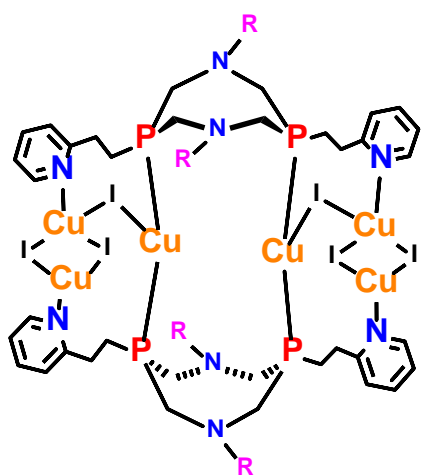


**550 nm**

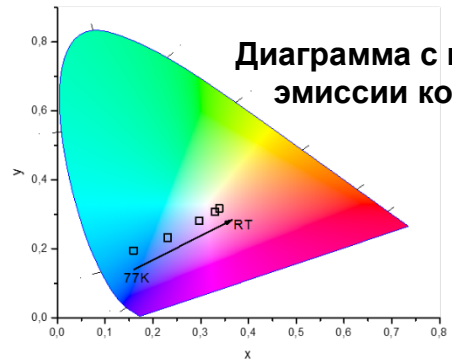


**690 nm**

**Термохромизм**

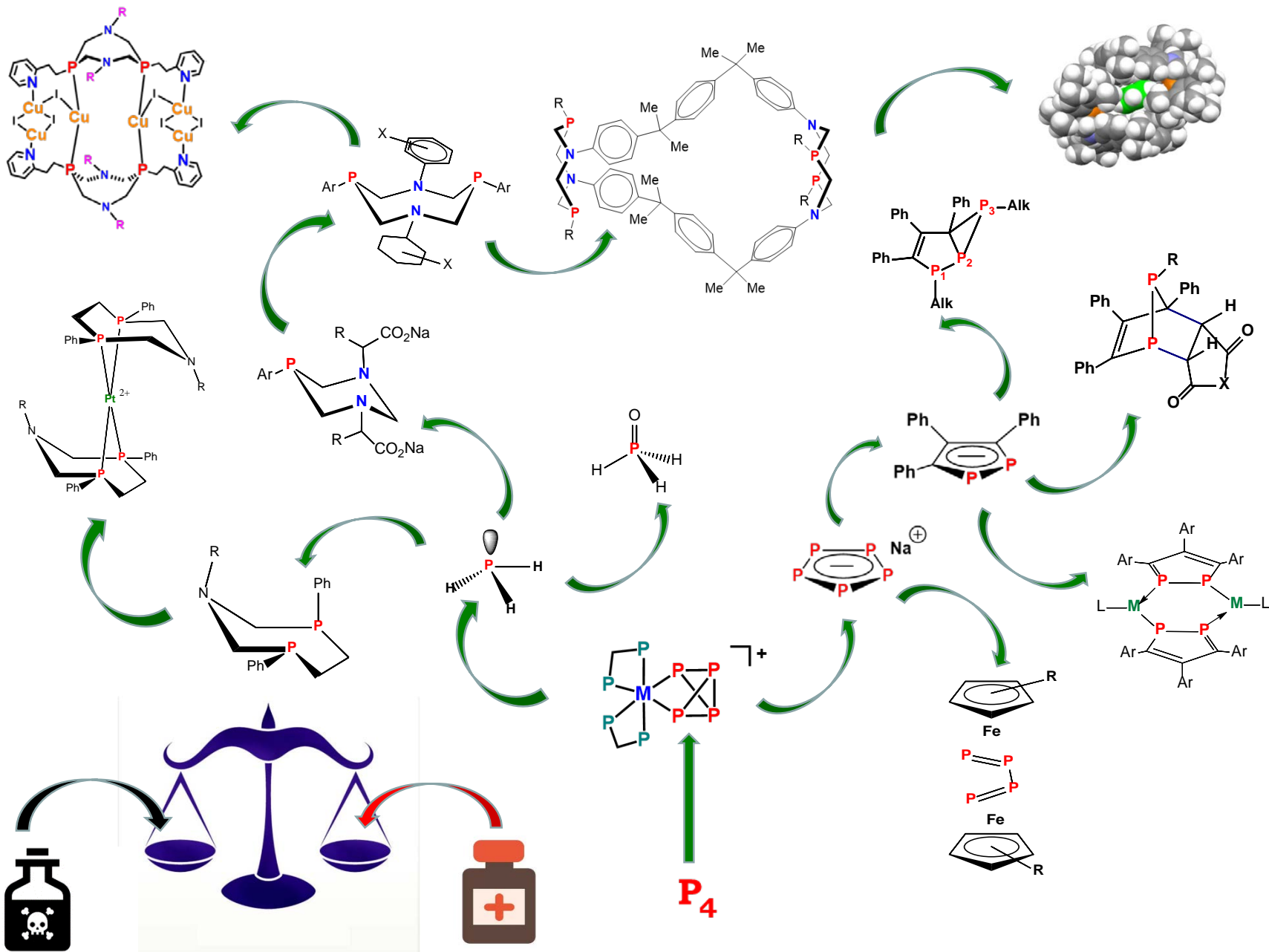


CIE 1931



**Диаграмма с координатами эмиссии комплекса Cu**

# Эволюция химии фосфора



## Ответственность ученого перед обществом



### *Роалд Хофманн (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**».*