

УДК 544.43

ПАМЯТИ ПРОФЕССОРА ОЛЕГА НАУМОВИЧА ТЕМКИНА

© 2024 г. Л. Г. Брук^a, *, О. Л. Калия^a, В. Р. Флид^a, Г. К. Шестаков^a

^aМИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, просп. Вернадского, 86, Москва, 117571 Россия

*e-mail: lgbruk@mail.ru

Поступила в редакцию 10.04.2024 г.

После доработки 26.04.2024 г.

Принята к публикации 26.04.2024 г.

19 февраля 2024 г. ушел из жизни выдающийся химик, заслуженный деятель науки РФ профессор Олег Наумович Темкин. Крупнейший специалист в области физической химии и, в частности, химической кинетики и катализа, он более 70 лет учился и работал в МИТХТ им. М.В. Ломоносова (РТУ МИРЭА, ИТХТ), и оставил здесь о себе светлую память. Мы хотим передать частичку своих чувств и этой памяти читателям журнала “Кинетика и катализ”, членом редколлегии которого Олег Наумович был многие годы.

Объективно писать о близком человеке очень сложно. Неизбежно к попыткам непредвзято описать основные этапы его деятельности и оценить достижения примешивается личностное отношение к событиям, свидетелем или даже участником которых являлся ты сам. Именно такое ощущение испытываем мы, авторы этой статьи, много лет знавшие Олега Наумовича Темкина, и к ученикам которого смеем себя причислить.

Одной из сторон научной и педагогической деятельности О.Н. Темкина была удивительная способность к четкой систематизации вновь получаемых и уже накопленных знаний, позволявшая ему всегда рассматривать природу наблюдаемых явлений с учетом современного уровня данной области науки. В этой краткой статье мы позволим себе более детально остановиться на отдельных составляющих его жизни – научной, педагогической и просветительско-философской, прекрасно понимая, что для этого замечательного человека они неразделимы.

Это был блестяще образованный человек, прекрасный ученый и педагог. Он являлся продолжателем и в течение многих лет лидером уникальной научной школы в области катализа, возникшей в середине прошлого века в Москов-

ском институте тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (МИТХТ). Основателем этой школы был профессор Рафаил Моисеевич Флид – ученик профессоров М.Я. Кагана и М.И. Усановича [1].

Научная школа катализа в РТУ МИРЭА продолжает развиваться и имеет официальный статус. После кончины Р.М. Флида в 1974 г. ее возглавил О.Н. Темкин и оставался неоспоримым лидером в течение без малого 50 лет. Сегодня школа катализа в МИТХТ им. М.В. Ломоносова носит имена профессоров Р.М. Флида и О.Н. Темкина.

О.Н. Темкин, поступив в МИТХТ в 1953 г., уже на следующий год пришел в научный кружок к Р.М. Флиду, где сделал свои первые шаги в области катализа, изучая механизм реакции гидратации ацетилена, носящей имя М.Г. Кучерова. Впоследствии каталитическая химия ацетилена станет важнейшим этапом в научной деятельности О.Н. Темкина, а он сам – крупнейшим специалистом в этой области.

Олега Наумовича в семидесятые годы прошлого века порой упрекали в том, что он занимается малоперспективным направлением – каталитической химией ацетилена и его гомологов. Это был как раз тот период, когда нефтехимические этилен и пропилен стали активно замещать более дорогой ацетилен в процессах основного органического синтеза. Приверженность О.Н. Темкина химии ацетиленовых соединений и гомогенному катализу, на наш взгляд, связана с двумя причинами. Первая – это традиции “ацетиленовой химии”, заложенные Р.М. Флидом, вторая причина кроется в характере самого Олега Наумовича, в его стремлении докопаться до глубинных механизмов металлокомплексного катализа, да и катализа в целом. Химия ацетилена и металлокомплексный катализ открывали для этого широкие возможности.

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ О.Н. ТЕМКИНА

Научные интересы О.Н. Темкина определились во время учебы в МИТХТ. С легкой руки Р.М. Флида он начинал с разработки нертутного катализатора гидратации ацетилен. Катализатор был разработан, но не нашел применения в связи с открытием метода получения уксусного альдегида из этилена в полифункциональной каталитической системе на основе хлоридов палладия и меди (Вакер-процесс, реакция Моисеева) [2]. Это был один из ключевых моментов создания металлокомплексного катализа, в становлении и развитии которого Олег Наумович принял самое активное участие. В шестидесятые годы в лаборатории катализа активно продолжались работы как в области гетерогенного, так и металлокомплексного катализа. Р.М. Флид непосредственно руководил изучением гетерогенно-каталитических процессов (окисление спиртов, окислительное хлорирование этилена) и некоторых реакций ацетилен с участием нертутных катализаторов, а Олега Наумовича интересовало более детальное исследование механизмов каталитических процессов. Металлокомплексный катализ в жидкой фазе открывал возможности изучения механизма на уровне элементарных стадий с помощью методов ЯМР, УФ- и ИК-спектроскопии и, особенно, потенциометрии *in situ* с использованием большого объема накопленной к тому времени информации о координационной и металлоорганической химии непереходных и переходных металлов. В гетерогенном катализе вопрос о детальном

механизме в середине двадцатого века практически не обсуждался.

С применением указанных методов были исследованы кинетика и механизм многочисленных реакций ацетилен и его гомологов. Потенциометрия играла в этих работах особую роль, потому что позволяла контролировать активности и соотношения активностей переходных и постпереходных металлов в различных степенях окисления, входящих в состав каталитических систем, с помощью измерения потенциалов медного и платинового электродов в реакционных растворах [3, 4]. В результате этих исследований были предложены детальные механизмы, включавшие элементарные стадии и промежуточные продукты (металлоорганические соединения меди и палладия, карбонильные комплексы палладия), состав и структура которых были предложены на основе химического моделирования и результатов, полученных инструментальными методами [4–6].

Объектами исследования научной группы Р.М. Флида и О.Н. Темкина были, как правило, реакции с участием ацетилен, спиртов, алкенов и диенов, имеющие непосредственное практическое значение, и новые перспективные процессы, часть из которых была открыта и изучена в их Лаборатории катализа кафедры Химии и технологии основного органического синтеза МИТХТ имени М.В. Ломоносова. Ниже приведена краткая выборка основных реакций и процессов, изученных при активном участии Олега Наумовича. В скобках указаны основные компоненты катализаторов.

Реакции присоединения

Процесс М.Г. Кучерова на нертутном катализаторе:



Гидрохлорирование ацетилен:



Димеризация ацетилен с последующим гидрохлорированием винилацетилен в хлоропрен:



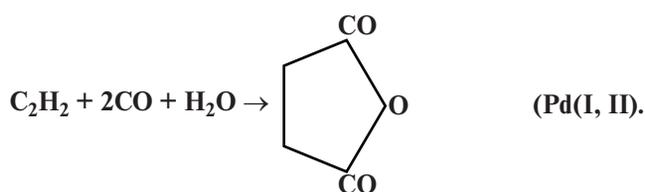
Гидроцианирование ацетилен:



Присоединение формальдегида к ацетилену с образованием 1,4-бутиндиола:

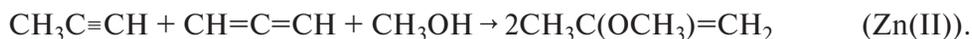


Карбонилирование ацетилена:



(синтез ангидрида янтарной кислоты – новая реакция)

Присоединение метанола к метилацетилен-алленовой фракции:



Присоединение воды и HCl к замещенным алкинам против правила Марковникова:



Реакции окисления алкинов

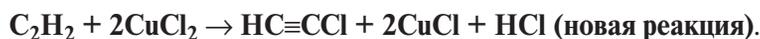
Окисление ацетилена азотной кислотой в глиоксаль:



Окислительная димеризация алкинов:

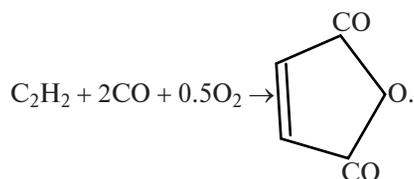


Окислительное хлорирование ацетилена:

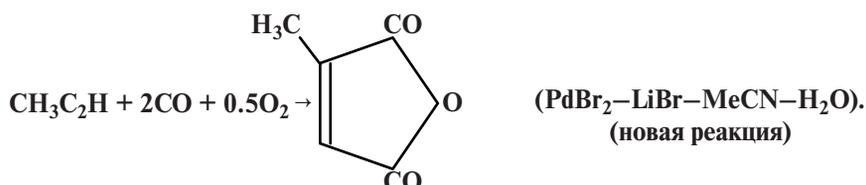


Окислительное карбонилирование алкинов (карбонильные комплексы (Pd(I, II)):





Карбонилирование метилацетилена в ангидрид цитраконовой кислоты:



Окислительное карбонилирование алкинов по С–Н-связи в эфиры производных пропиоловой кислоты:



Последний процесс катализирует полифункциональная каталитическая система PdCl₂–CuCl–CuCl₂–MeOH, каждый компонент которой выполняет свою кинетическую функцию согласно механизму, предложенному на основании кинетических, потенциометрических данных и результатов моделирования стадий процесса (схема 1).

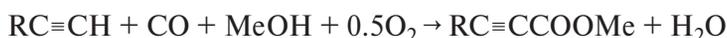
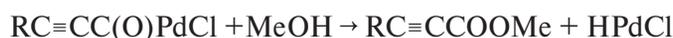
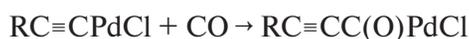
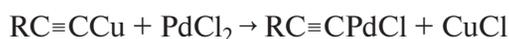
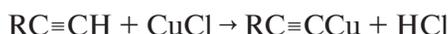


Схема 1. Механизм окислительного карбонилирования алкинов по С–Н-связи (под чертой суммарное стехиометрическое уравнение).

Согласно этому механизму, медь(І) отвечает за образование этинильных комплексов, палладий – за активацию и внедрение монооксида углерода и за образование метилового эфира арил- или алкилпропиоловой кислоты, медь(ІІ) – за реокисление восстановленной формы катализатора [6]. Исследования группой проф. О.Н. Темкина полифункциональных каталитических систем явились важным шагом к целенаправленному синтезу ка-

талитических систем на основе данных координационной химии и информации о реакционной способности металлоорганических соединений.

В ходе изучения механизма реакций карбонилирования в нескольких каталитических системах было установлено, что наиболее активной формой катализатора являются соединения, содержащие палладий в промежуточной между палладием(0) и палладием(ІІ) степени окисле-



Схема 2. Алгоритм традиционной стратегии изучения механизма.

ния. Для проверки данной гипотезы были синтезированы комплексы палладия(I), методом РСА установлена их структура, и эти комплексы использовали для моделирования стадий нескольких процессов, катализируемых комплексами палладия [7, 8].

Изучение кинетики и механизма многомаршрутных процессов привело О.Н. Темкина к выводу о нерациональности традиционной стратегии, сводящейся к упрощенной схеме 2 [9, 10].

Переходы от экспериментальных данных к математическому описанию и от последнего к механизму в принципе неоднозначны. В связи с этим всегда остается открытым вопрос о связи предложенного гипотетического механизма с реальностью. Под руководством Олега Наумовича разработана альтернативная стратегия изучения механизма и построения структурных кинетических моделей, которую авторы назвали рациональной (схема 3). Ключевым моментом этой стратегии является использование в явном виде гипотетических механизмов реакции и их проверка (селекция) на основе результатов экспериментальных исследований [9, 10]. Им предложено понятие “топологическая структура механизма”, разработаны основные приемы ее изучения с применением кинетических и инструментальных методов [11, 12]. Заметный вклад внесен проф. О.Н. Темкиным с соавторами в развитие математической химии [12] и теории сопряженных процессов [13, 14].

Группой О.Н. Темкина открыта уникальная реакция окислительного карбонилирования алкинов, протекающая в режиме автоколебаний [15, 16]. В отличие от известных аналогов, в данной реакции образуются сложные молекулы из алкинов, СО и кислорода. Предложен механизм возникновения автоколебаний в этой системе.

С активным участием Олега Наумовича разработан эффективный катализатор для очистки

воздуха от угарного газа, создана и внедрена технология его производства [17].

В небольшой статье невозможно даже кратко описать многочисленные исследования, проведенные под руководством и с участием Олега Наумовича: изучение кинетики и механизма каталитических реакций с участием алкинов, алкенов, диенов, спиртов. Например, в последние годы много внимания Олег Наумович уделял изучению механизма процесса окисления алкенов в растворах катионных комплексов палладия. Было установлено, что катионные комплексы палладия активнее хлоридных аналогов, используемых в классической реакции, исследованной И.И. Моисеевым, М.Н. Варгафтиком и Я.К. Сыркиным в начале шестидесятых годов прошлого века [2], и кинетические закономерности процесса с участием нового катализатора оказались совершенно иными. К сожалению, закончить эту работу Олегу Наумовичу не удалось.

Научное наследие проф. О.Н. Темкина велико и лишь частично освоено научной общечественностью.

НЕЗАУРЯДНЫЙ И САМОБЫТНЫЙ ПЕДАГОГ

Олег Наумович был незаурядным преподавателем. Обладая энциклопедическими знаниями, он никогда не становился их заложником. Наоборот, любая новая информация анализировалась и преобразовывалась им таким образом, что у него всегда возникали новые идеи, иногда, как нам казалось, фантастические и практически нереализуемые. Но в подавляющем большинстве случаев он оказывался прав, и эти его идеи реализовывались в новые каталитические системы, механизмы реакций и даже оригинальные направления и подходы в катализе и металлоорганической химии.

О.Н. Темкин был настоящим рыцарем науки. Он одинаково радовался как собственным достижениям, так и научным успехам коллег. У него начисто отсутствовала зависть к тому, что кто-то раньше него открыл или исследовал механизм той или иной реакции. Его неистощимый азарт всегда был направлен на генерацию новых



Схема 3. Алгоритм рациональной стратегии изучения механизма.

знаний, а не на собственный приоритет в их получении. При этом Олег Наумович всегда щедро делился своими идеями с многочисленными коллегами. Одной из его черт была максимальная щепетильность, и он часто отказывался становиться соавтором публикаций, если не видел в них своего реального участия. Коллеги же при этом полагали, что данная работа целиком построена на его идеях.

Приходя к нему за консультациями или просто советами, требовалось тщательно готовиться, чтобы хоть как-то соответствовать высочайшему уровню его мышления. Олег Наумович умел находить логические связи, относящиеся, казалось бы, к совершенно другим областям знаний, и всегда искренне недоумевал, что его собеседник не владеет такой информацией или способом мышления. Говоря шахматным языком, он просчитывал варианты на много ходов вперед, и в этом отношении химия для него всегда была не только наукой, но и величайшим искусством.

О.Н. Темкин обладал удивительной “химической” интуицией, умением мгновенно находить рациональные “зерна” в море информационного шума. Его собственные исследования всегда отличались оригинальностью и свежими идеями, в том числе в объектах, казалось бы, досконально изученных ранее. Его коллеги и ученики каждый раз поражались, насколько стройной и гармоничной становилась “картина мира” после прикосновения к ней Олега Наумовича.

О.Н. Темкин был очень требовательным преподавателем. И, безусловно, имел на это право, поскольку таким же требовательным он был и по отношению к самому себе. Получить у него отличную оценку или просто похвалу было крайне сложно. Он никогда не жалел собственного времени, чтобы донести до своего собеседника (в том числе студента) необходимую информацию или направить ход его мысли в рациональное русло. Экзамены, которые он принимал у студентов, зачастую затягивались на целый день. Но зато каждый студент, даже получивший посредственную оценку, испытывал чувство удовлетворения оттого, что сдал экзамен самому Темкину!

Лекции Олега Наумовича всегда были очень содержательны, логичны и, несмотря на обилие информации, весьма доступны для восприятия. Он непрерывно работал над их совершенствованием, внося самую свежую научную информа-

цию или новые методические подходы. Делал он это непрерывно, даже на отдыхе у моря, вызывая подчас недоумение у окружающих. Не работать он просто не мог, это был образ его жизни, помноженный на талант и величайшую работоспособность.

Начав преподавать 60 лет назад, профессор О.Н. Темкин участвовал в подготовке нескольких тысяч специалистов в области технологии основного органического и нефтехимического синтеза, был автором оригинальных курсов лекций по металлокомплексному катализу, теории механизмов и кинетике сложных реакций. Под его руководством защищены 45 кандидатских диссертаций, три сотрудника Олега Наумовича стали докторами химических наук и профессорами. Учебные пособия, обзоры и монографии, написанные им, являются прекрасным материалом для всех желающих стать специалистами в области катализа [18, 19].

Следует отметить еще одну важную черту Олега Наумовича – его коммуникабельность. Он поддерживал творческие связи со множеством ученых как в России (СССР), так и за рубежом, читал лекции на немецком и английском языках. Коллеги высоко ценили его за доброжелательность и уважительное отношение к людям.

Подытоживая этот раздел, хочется отметить, что профессор О.Н. Темкин обладал совокупностью редких в настоящее время человеческих качеств: огромной эрудицией и широким диапазоном интересов, глубокой культурой и интеллигентностью, высокой восприимчивостью к новым идеям и большим трудолюбием, способностью воспринимать мнения, альтернативные собственному. Но главной особенностью Олега Наумовича всегда был оптимизм и вера в возможности науки. Ученики, сотрудники и многие исследователи, общавшиеся с ним, знают, как много дали им эти незабываемые дискуссии, ценные советы и консультации.

Подводя итог этой краткой и, вероятно, несколько эмоциональной публикации, хочется указать на чисто человеческие черты этого замечательного Ученого и Учителя, которые удивительным образом притягивали к нему самых разных людей, оставляя в их душах глубокий след.

Он был физически красив. Его внешний облик был великолепен той красотой, которая выдает рафинированного интеллектуала. Толстые стекла очков, безукоризненно подобранные пиджак,

сорочка и галстук. Всегда ухоженные красивые руки и волосы. Изысканные манеры жестикования и передвижения, два иностранных языка удачно дополняли этот образ.

Он был ярко талантлив. Это значит, что его талант проявлялся во многих сферах работы и жизни — от изящества в написании химических формул до стихосложения. Но главное, это молниеносный мысленный поиск в огромном массиве химической информации в памяти аналогий, аргументов и контраргументов при обсуждении рабочих гипотез. Объем памяти и быстрое действие этого компьютера в построении логических цепочек поражали нас еще задолго до эры ПК.

Производительное и упорное трудолюбие и трудоспособность. Он работал всегда и везде: в институте, дома, на отдыхе и в путешествиях. Работал до изнеможения в режиме “работе время, а потехе час”. Это и было источником его **широчайшей общей эрудиции и абсолютной химической грамотности**, фрагменты которых он с восторгом и щедростью передавал нам — своим ученикам и соратникам. Так и происходило наше образование.

Если в текущей плановой работе была вынужденная пауза, он искал новые применения своему изощренному уму, вплоть до освоения новых областей науки и производительной работы в них. Он был жаден к научной работе, словно боялся, что “простой” может обернуться потерей формы.

Критичность и самокритичность — они были неизменными спутниками научной работы Олега Наумовича. Обнаружив прямые ошибки или прорехи в логике умозаключений в своих или чужих (при рецензировании) рукописях, он тщательно анализировал генеалогию этих сбоев и правил, правил, правил. Так появлялись перwokлассные научные продукты.

Он любил свое дело — и ту науку, которую создавал со своими сотрудниками и коллегами, и ту, что читал в своих лекциях и блестящих докладах на конференциях у нас в стране и за рубежом.

Мы навсегда запоем счастливые праздники общения с красивым, умным и веселым профессором в Москве, Алма-Ате, Монпелье, Черновцах, Мюнхене, Принстоне, Черногловке и многих других местах. Олег Наумович останется в памяти своих коллег и учеников как активный, творческий человек, посвятивший свою жизнь служению науке и высшему образованию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воспоминания о Рафаиле Моисеевиче Флиде. Под общ. ред. О.Н. Темкина. Москва: ЗАО “Издательство “Экономика”, 2006. 188 с.
2. *Моисеев И.И.* л-Комплексы олефинов в жидкофазном окислении. Москва: Наука, 1970. 240 с.
3. *Темкин О.Н., Флид Р.М.* Каталитические превращения ацетиленовых соединений в растворах комплексов металлов. Москва: Наука, 1968. 213 с.
4. *Темкин О.Н., Калия О.Л., Мехрякова Н.Г., Жир-Лебедь Л.Н., Брук Л.Г., Голодов В.А.* Гомогенное окисление / Труды института органического катализа и электрохимии (ИОКЭ). Алма-Ата: Наука, 1978. Т. 17. С. 3.
5. *Темкин О.Н., Шестаков Г.К., Трегер Ю.А.* Ацетилен. Химия. Механизмы реакций. Технология. Москва: Химия, 1991. 416 с.
6. *Bruc L.G., Temkin O.N.* // Inorg. Chim. Acta. 1998. V. 280. P. 202.
7. *Темкин О.Н., Брук Л.Г.* // Успехи химии 1983. Т. 52. № 2. С. 206.
8. *Темкин О.Н., Брук Л.Г., Шуляковский Г.М.* // Химическая промышленность. 1983. № 5. С. 278.
9. *Темкин О.Н., Брук Л.Г., Зейгарник А.В.* // Кинетика и катализ. 1993. Т. 35. С. 445.
10. *Зейгарник А.В., Брук Л.Г., Лихолобов В.А., Маер Л.И., Темкин О.Н.* // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 2. С. 125
11. *Темкин О.Н., Брук Л.Г., Бончев Д.* // Теоретическая и экспериментальная химия. 1988. № 3. С. 282.
12. *Temkin O., Zeigarnik A., Bonchev D.* Chemical Reaction Networks. Graph-Theoretical Approach, Boca Raton, CRC Press, 1996. 286 p.
13. *Темкин О.Н.* Гомогенный металлокомплексный катализ. Кинетические аспекты. Москва: ИКЦ “Академкнига”, 2008. 918 с.
14. *Брук Л.Г., Темкин О.Н.* // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 3. С. 275.
15. *Брук Л.Г., Ошанина И.В., Городский С.Н., Темкин О.Н.* // Российский химический журнал (ЖРХО им. Д.И. Менделеева). 2006. Т. 50. № 11. С. 103.
16. *Novakovic K., Bruc L., Temkin O.* // RSC Adv. 2021. V. 11. P. 24336.
17. *Брук Л.Г., Ошанина И.В., Титов Д.Н., Темкин О.Н., Устюгов А.В., Калия О.Л., Голуб Ю.М.* // Российский химический журнал (ЖРХО им. Д.И. Менделеева). 2013. Т. 57. № 2. С. 129.
18. *Темкин О.Н.* Введение в металлокомплексный катализ, ч. 1–4. Москва: ИПЦ МИТХТ, 1980, 250 с.
19. *Темкин О.Н.* Теория механизмов сложных реакций и катализ. Конспект лекций. Москва: МИТХТ, 2003. 179 с.