

Борис Иванович Бузыкин



(род. 07.12.1937)

Борис Иванович Бузыкин. К 75-летию со дня рождения

7 декабря 2012 г. исполнилось 75 лет ведущему научному сотруднику, признанному учёному в области азоторганических соединений Борису Ивановичу Бузыкину. Он родился в селе Акинфиево Нижнее-Салдинского района Свердловской области, куда родители выезжали из Мордовии на заработки. После окончания школы в 1955 году в г. Ардакове он поступил в Казанский химико-технологический институт им. С. М. Кирова.

Его научная деятельность началась в 1960 году в г. Бийске в научно-исследовательском институте. С 1963 года он работает КХТИ, а 1968 году на втором году

аспирантуры защищает кандидатскую диссертацию. После защиты он направляется на работу в лабораторию азоторганических органических соединений (ЛАОС) в Институт органической и физической химии, возглавляемый Б. А. Арбузовым. Атмосфера преданности науке и исследовательского энтузиазма являлась неотъемлемой частью того времени и, конечно же, сыграла исключительную благотворную роль в формировании научных интересов начинающего исследователя. В то время азоторганическим соединениям, в частности гидразо-

нам, уделялось большое внимание, особенно в синтезе различных гетероциклических соединений. Ещё в 1913 г. в результате серии своих работ А. Е. Арбузов открыл нитрильное расщепление фенилгидразонов альдегидов, и научная преемственность идей была реализована в лаборатории ЛАОС под руководством Ю. П. Китаева. Это была лаборатория, в которой трудились над одной общей проблемой химии-органики, электрохимии, теоретики-расчётчики. Именно это было важным условием решения крупных научных проблем по изучению структуры, таутомерных превращений и реакционной способности арил- и ацилгидразонов. Это обогащало, расширяло кругозор каждого из исследователей, и было необходимым условием формирования разносторонне подготовленных специалистов. Целеустремлённость, талант и огромная работоспособность Б. И. Бузыкина, а также незаурядные организаторские способности не могли быть не замеченными и в 1997 г. он становится заведующим лабораторией гетероциклических соединений.

Научные интересы Б. И. Бузыкина весьма многогранны: это и химия азоторганических соединений (гидразоны, арил- и ацилгидразоны, амидразоны, формазаны, гидразоилгалогениды, имины, оксимины, амидоксимины и т.д.), и химия азотистых гетероциклов (триазолы, тиазолы, оксадиазолы, фталазины, хинолины, тетразины, триазафосфолы, фуросаны, бензофуросаны и др.), и химия полиазаполиенов с участием их в перидицических реакциях, и химия соединений с незаполненной электронной оболочкой, особенно химия 1,3-диполярных реагентов, генетически связанных с различными азометинами (нитрил-имины, нитрил-оксиды и др.), и электрохимия азометинных и азациклов, и химия иминоксильных и бензотриазинильных свободных радикалов, особенно сверхстабильных.

Значительное внимание Б. И. Бузыкин всегда уделял проблемам таутомерии и изомерии, изучению строения получаемых соединений различными физико-химическими методами и особенно установлению взаимосвязи структуры и спектральных характеристик, что позволяло ему выявлять диагностические признаки реализующихся форм, в том числе таких сложных таутомероспособных веществ какими являются ацилформазаны и гетерилформазаны.

Хотя Б. И. Бузыкин является известным азоторгаником, следует отметить, что он оставил яркий след и в химии фосфора. Так, в 1967 г. он с соавторами (ЖОрХ, -1967, -№3(1), -С.82–83) впервые описал интересный факт комплексообразования пиридина с хлорокисью фосфора. При этом был получен в кристаллическом виде аддукт состава 1:1, который в дальнейшем был использован для замены гидроксильной группы на атом хлора в полинитрофенолах (ЖОрХ, -1967, -№3(1), -Р.83–85). Также при исследовании процессов фосфорилирования 2-арилгидразинохинолина производными Р(III) в соавторстве с Р. М. Елисеенковой был получен интересный класс соединений – триазафосфолохинолины, которые относятся к 8π-электронным гетероциклам. Необычной особенностью этих соединений является термически

инициируемый процесс перехода в 2-(фенилазо)хинолины с выбросом реакционноспособной фосфинилиденной частицы. Эта уникальная находка ещё найдет своё синтетическое применение. Фундаментальный характер носят работы по α-фосфорилированным оксимами и С-фосфорилированным гидроксоаминохлоридам, на основе которых были получены фосфорилированные нитрил-оксиды – прекурсоры в синтезе С-фосфориламидоксиминов и в синтезе различных гетероциклов на основе реакций циклоприсоединения.

Разработка удобных препаративных методов синтеза С-фосфорилированных гидразоилгалогенидов сделала доступными многие новые типы гидразонов – С-фосфориламидразоны, С-фосфорилгидразонаты, С-фосфорилтиогидразонаты и другие. Используя эти соединения Б. И. Бузыкин с сотрудниками разработали простые и удобные способы получения С-фосфорилированных гетероциклов.

Каждая работа Бориса Ивановича – это титанический труд синтетика, скрупулёзное исследование и изучение объекта с различных сторон, максимально возможное извлечение информации об объектах исследования, великодушное, написанное хорошим литературным языком обсуждение полученных результатов. Энциклопедические знания и высочайшая квалификация Бориса Ивановича была отмечена экспертным сообществом США (American Journal Experts), которое в своём письме автору отметило, что “поражены качеством исследования и глубиной мысли вашей статьи *Phosphorylformonitrile oxides as spin traps for carbon-centered free radicals: co-formation with radicals in the generation of nitrile oxides from C-phosphorylformohydroximoyl halides in the presence of alcohols or ethers*, опубликованной в Russian Chemical Bulletin”.

Научные исследования Б. И. Бузыкина получили всероссийское и международное признание. Например, оригинальный метод синтеза производных 1,2,4-триазола окислением 1-арил-3-алкиламидразонов, разработанный Б. И. Бузыкиным с сотрудниками, широко используется на практике. Французские химики, которые развили этот метод (расширили арсенал окислителей) и получили большое число биологически активных производных 1,2,4-триазола, назвали этот метод как “путь Бузыкина в синтезе 1,2,4-триазолов” (“Buzykin’s approach”, K. Paulvannan, T. Chen, R. Hole. Tetrahedron, -2000, -Vol.56, -N.41, -P.8071), а в статье L. El Kaim, L. Grimaud и их соавторов, опубликованной в Tetrahedron Letters (-2002, -Vol.43, -N.49, -P.8925) – как реакция Бузыкина (Buzykin reaction).

Основным направлением научной деятельности Б. И. Бузыкина является развитие химии различных типов гидразонов и азотсодержащих гетероциклических соединений, генетически связанных в единое целое.

Одновременно работы Б. И. Бузыкина внесли значительный вклад в изучение реакций линейного 1,3-присоединения соединений с подвижным атомом водорода к нитрилинам и другим 1,3-диполярным реагентам,

что привело к увеличению синтетических возможностей этих реакций и способствовало осознанию этого направления как мощного метода органической химии. В результате этих исследований разработаны методы синтеза новых типов гидразонов и оксимов со сложными характеристическими группами, в том числе и С-фосфорилированных. Впервые были найдены удобные методы синтеза N²-арил-N⁴-ацилгидразинов и 1-арил-5-ацил-формазанов, содержащих при мезоуглеродном атоме заместители различной природы, в том числе и С-фосфорилированных. Достоинством найденного метода явился и синтез гидразинов и формазанов, содержащих диарильный фрагмент, которые нельзя было получить по ранее описанным методам. По этой же схеме были получены ранее неизвестные типы N⁴-альд- и N⁴-кетогидразинов, и из них N⁵-альд- и N⁵-кетоформазаны (формазены) – интересный класс полиазаполиенов, способных вступать в разнообразные перициклические процессы. Развитие разработанной методологии получило в синтезе N⁴-фталазинилиденгидразинов и N⁵-фталазинилиден формазанов, содержащих сложную гетероциклическую группу и способных к нескольким видам таутомерии. Доступность новых типов гидразонов, содержащих сложные характеристические группы, позволило разработать новые пути в синтезе некоторых гетероциклических систем, таких как 1,2,4-триазолы, 1,2,4-оксадиазолы, триазолофталазины, 1,3,4-оксадиазолы и другие.

Б. И. Бузыкин внёс существенный вклад в развитие химии гидразинопроводных пиридазина и фталазина. С использованием ЯМР спектроскопии, ИК и УФ спектроскопии (метод закреплённых структур), метода дипольных моментов, электрохимических методов и рентгеноструктурного анализа было установлено, что продукты взаимодействия 1-хлор-, 1,4-дихлор- и 1-хлор-4-алкоксифталазинов с гидразином, алкилгидразинами, диалкилгидразинами и арилгидразинами в кристаллах и в растворах, в отличие от незамещённых и монозамещённых 1-аминофталазинов, существуют не как аминотаутомеры (фталазинилгидразины), а как соответствующие иминотаутомеры – гидразоны, алкилгидразоны и, соответственно, арилгидразоны 1,2-дигидрофталазин-1-онов. Таутомерное равновесие между гидразинной и гидразонной формами удалось наблюдать только для продуктов реакции 1-хлорфталазинов с 1,1-дифенилгидразином и 1-метил-1-фенилгидразином. С помощью методов спектроскопии ЯМР, метода дипольных моментов и метода рентгеноструктурного анализа было установлено, что в отличие от гидразонов и азинов 1,2-дигидро-2(Н)-фталазинов закреплённые по атому азота цикла таутомерные формы (гидразоны и азины 2-метил-1,2-дигидрофталазинов) существуют в виде другого геометрического изомера (Е-изомеры). Было доказано, что продукты конденсации гидразонов 4-Х-фталазинов с альдегидами и кетонами, которым долгое время приписывалась структура (4-Х-фталазинил)гидразонов, существуют в виде смешанных азинов 4-Х-1,2-дигидрофталазинов и соот-

ветствующего карбонильного соединения (в том числе и японский гипотензивный препарат “будралазин”) вне зависимости от природы заместителя при атоме азота фталазинового гетероцикла, 2-Н или 2-СН₃. Аналогичная ситуация с таутомерным строением молекул сохраняется и в формазанах фталазинового ряда. Установлено, что формазаны фталазинового ряда, хотя и относятся к классу смешанных азинов, в отличие от неплюских алкил- и арилальд(и кето-)азинов, имеют плоский азинный фрагмент. В отличие от 2-алкилфталазинилиденформазанов их структурные изомеры – N-фталазинил-N-алкилгидразоны соответствующих альдегидов и кетонов – стерически затруднённые соединения, стерическое напряжение в которых разрешается несколькими путями: искажением плоскостного строения фталазинового цикла (“скручивание бицикла”), разворотом по связям С_α-N и (или) N-N, а также изменением степени пирамидальности аминного атома азота. Было также показано влияние бензоаннелирования на пространственное строение пиридазинил- и фталазинилгидразонов и роль пространственного строения этих систем в реакционной способности и влияние на реализацию циклического строения их солей.

Значительное внимание в работах Б. И. Бузыкина уделено также химии гидразинопроводных и других гетероциклов, например, производных пиридина, 1,2,4-триазоло[4,3-*b*]пиридазина, хинолина, 1,2-дигидро-1,2,4,3-триазафосфоло[4,5-*a*]хинолина, и других.

В последнее десятилетие он с сотрудниками ряда лабораторий ИОФХ уделит значительное внимание изучению таутомерии и стереохимии различных производных 1,2,4-триазола и пиразоло[4,3-*c*]пиридин-3-она. На основании полученных и литературных данных были сделаны ряд выводов о том, что все С-монозамещённые 1,2,4-триазолы всегда существуют в виде 1Н-таутомера, а протонируются по атому азота в положение 4. При этом электронодонорный заместитель в молекулах С-монозамещённых 1,2,4-триазолов находится в положении 5, а электроноакцепторный – в положении 3. Для молекул 3,5-дизамещённых 1(Н)-1,2,4-триазолов при заместителях с чётко различающимися электронными свойствами наблюдается аналогичная зависимость – заместители с электроноакцепторными свойствами (R_A) находятся в положении 3, а с электронодонорными свойствами (R_D) – в положении 5, т.е. все они являются 3-R_A-5-R_D-1,2,4-(1Н)-триазаолами. При одинаковых или близких по электронным свойствам заместителях 3,5-дизамещённые 1,2,4-(1Н)-триазолы в растворах находятся в таутомерном равновесии.

При синтезе пиразолонов, аннелированных с пиридиновым циклом, выявлен интересный ряд особенностей их химических свойств. Так показано, что эти соединения не только легко дегидрируются, но и претерпевают ряд необычных превращений в арилгидразоны пирролидин-2,3-дионов и в бис(пиразоло[4,3-*c*]пиридин-3-он-3*a*-ил)метаны.

Исследования электрохимических свойств различных типов гидразонов, в которых принимал участие Б. И. Бу-

зыкин, завершились обнаружением способности арил- и диарилгидразонов альд- и кетогидразонов, а также арилгидразонов гидразоноилгалогенидов и дизамещённых гидразонов к amino-нитрильному расщеплению. Совместно с группой В. В. Янилкина обнаружено и более подробно изучено нитрильное расщепление производных фталазина.

Результаты работ Б. И. Бузыкина представлены более чем в 350 публикациях в российских и зарубежных научных журналах; многочисленных тезисах международных (31 тезис) и российских конференций (113 тезисов) и сборниках научных статей. Он соавтор 41 авторского свидетельства СССР, 9 российских патентов и одной заявки на получение патента (Россия, 2012 г.). Его исследования хорошо известны в России и за рубежом. Он неоднократно выступал с докладами на Международных, Всесоюзных и Российских конференциях.

Значительное внимание Б. И. Бузыкин уделяет анализу и обобщению своих и литературных данных. Он соавтор двух книг и двух коллективных монографий: Ю. П. Китаев, Б. И. Бузыкин “Гидразоны” (Москва, Наука, 1974 г.), Б. И. Бузыкин, Г. Н. Липунова, Л. П. Сысоева, Л. Н. Русинова “Формазаны” (Москва, Наука, 1992 г.). Б. И. Бузыкин участвовал в написании четырёх глав (“Сульфонилгидразоны” в соавторстве с Ф. Х. Измайловой и Р. Х. Васильевой, “Азины, содержащие характеристическую группу” в соавторстве с Г. Д. Лежниной, “Гидразидины” в соавторстве с Н. Г. Газетдиновой и Л. П. Сысоевой, “Формазаны как один из типов гидразонов”) в коллективной монографии “Химия гидразонов” (Москва, Наука, 1977 г.) и двух глав (“Структура формазанов в кристаллах и в растворе” в соавторстве с Г. Н. Липуновой и И. П. Первой, “Формазаны в органическом синтезе” в книге “Прогресс в химии формазанов” (Москва, Научный дом, 2009 г.). Кроме того опубликовано 9 обзоров с его участием (“Успехи химии”, 1970 и 1972 гг., “Журнал электрохимии”, 2000 г., “Журнал научной и прикладной фотографии”, 2003 г., “Ежегодник ИОФХ” (2007 и 2010 гг.), два – в журнале “Химия гетероциклических соединений” (2010 г.) и один депонирован в ВИНТИ (1981 г.). Кроме того, Б. И. Бузыкиным написан обзор о современных проблемах химии 1,3-диполярных реагентов, в котором он сформулировал концепцию орбитальной изомерии в органической и координационной химии (“Обзорный журнал по химии”, 2011 г.).

Благодаря многолетним контактам с рядом отраслевых институтов в коллективах, руководимых Б. И. Бузыкиным, созданы новые аналитические реагенты, в том числе на никель, фунгициды, протравители семян, акарициды и антигельминтные препараты. Совместно с КГТУ, КГАН

и НИВИ разработано новое противопаразитарное средство для ветеринарии “нитроксан”, которое было разрешено для лечения ушной чесотки и кожных заболеваний животных в Республике Татарстан. В последние годы удалось синтезировать ряд соединений низкой токсичности и высокой антитуберкулёзной активностью.

Темы его исследований получали одобрение и финансовую поддержку Российского фонда фундаментальных исследований и Академии наук Республики Татарстан. Б. И. Бузыкин являлся руководителем грантов РФФИ № 93-03-05069 (“Электроциклические реакции триаза- и оксадиазагексатриенов и их изоэлектронных аналогов”, 1993–1995 гг.), РФФИ-АН РТ № 09-03-97007 (“Кето- и иминофосфиноксиды и фосфиновые кислоты как вещества нового поколения со связью фосфор-углерод неантихолинэстеразного действия”, 2009–2011 гг.). В 2012 г. получил поддержку новый грант РФФИ-АН РТ № 12-03-97042 (“Химический и фармакологический мониторинг новых неантихолинэстеразных фосфорных соединений, содержащих кето- или иминогруппы, как основа создания лекарств для адресной доставки субстанций”, 2012–2014 гг.). В ходе работы в рамках двух последних грантов, осуществляемой совместно с лабораторией ФАПС, получены новые соединения, обладающие высокой противотуберкулёзной активностью и низкой токсичностью. В 2000–2001, 2005–2006 гг. он руководил работой по двум грантам АН РТ (“Синтез и изучение строения С-фосфорилированных оксимов с характеристическими группами”, 17-21/2000, 07-7.2-76/2001; “Разработка общих подходов функционализации каликсаренов азотсодержащими реагентами”, 07-7.1-264/2005, 07-7.1-264/2006), а также участвовал как исполнитель в других грантах РФФИ и АН РТ.

Большое внимание Б. И. Бузыкин уделяет вопросам воспитания и подготовки кадров высшей квалификации. При его участии подготовлены к защите 13 кандидатских диссертаций. Он активно участвует в научно-организационной и общественной жизни ИОФХ и Казанского научного центра РАН, регулярно рецензирует разнообразные материалы, в том числе и авторефераты диссертаций и статьи в журнале “Химия гетероциклических соединений”, выступает оппонентом при защитах кандидатских и докторских диссертаций. Многие годы он являлся членом Учёного совета Института и членом Общего собрания КазНЦ РАН, председателем секции Учёного совета по органической химии, секретарем Казанского семинара по химии азоторганических соединений.

В. Ф. Миронов