

## 7. История органической химии в г. Иваново

### 7.1. Органическая химия в г. Иваново в период до 1930 г.

Впервые вузовский курс органической химии был прочитан в 1918/19 учебном году в Иваново-Вознесенском Политехническом институте (ИВПИ) выдающимся русским химиком, академиком **Владимиром Николаевичем Ипатьевым** (1867–1952 г.), которому помогал **Иван Иванович Заславский** (1889–1973 г.). В чтении курса также принимал участие академик **Н.Д.Зелинский**.



В.Н.Ипатьев



И.И.Заславский



Н.Д.Зелинский

ИВПИ был первым вузом, организованным в Советской России (декрет Совнаркома подписал В.И.Ленин 10.08.1918 г.). Он был в значительной степени создан на базе Рижского Политехнического института (РПИ), эвакуированного в годы Первой мировой войны в Москву, где в аудиториях и лабораториях различных вузов осуществлялся учебный процесс. После Брест-Литовского мира Германия потребовала возвратить РПИ со всем имуществом в Ригу, однако, основная масса студентов и часть профессуры отказались от переезда.

В результате по инициативе бывшего депутата Иваново-Вознесенской думы, юриста, выпускника МГУ Ивана Ивановича Власова (1880–1943 г.) было принято предложение Михаила Васильевича Фрунзе (1885–1925 г.) – первого губернатора только что созданной Иваново-Вознесенской губернии – о переезде РПИ в Иваново.



С момента подписания декрета до начала занятий (22.10.1918 г.) прошло чуть более 70 дней! (подробнее об организации ИВПИ см. [470]). Первым ректором ИВПИ стал **Михаил Николаевич Берлов** (1867–1935 г.).

РПИ был построен по типу высших технических училищ Германии и Швейцарии, целью которых был выпуск специалистов, способных решать повседневные инженерные задачи. Поэтому прикладному аспекту научных исследований в РПИ уделялось большое внимание. Опыт РПИ (частного вуза (!): доля государства в финансировании не превышала 25%) был использован Министерством Просвещения империи для создания Политехнических институтов в Томске (1896 г.), Киеве и Варшаве (1898 г.), Петербурге (1899 г.) и Новочеркасске (1907 г.).

Среди химиков, работавших в РПИ, особо необходимо выделить **Вильгельма Фридриха Оствальда** (1853–1932 г.) (Нобелевский лауреат 1909 г. за работы в области катализа), основателя известной школы физической органической химии. В число учеников В.Оствальда, правда, уже в Лейпциге, входил и уже упоминавшийся выше Н.Д.Зелинский.



К моменту эвакуации РПИ в Москву его ректором был выдающийся химик, академик **Пауль (Павел Иванович) Вальден** (1863–1957 г.), который внес свой значимый вклад в органическую химию (**Вальденовское обращение**). Вальден дважды номинировался на Нобелевскую премию (в 1913 и 1914 г.); он заведовал лабораторией физической химии Академии Наук, основанной еще в 1748 г. М.В.Ломоносовым.

Учеником П.И.Вальдена был Иван Иванович Заславский (1889–1973 г.), выпускник РПИ (в 1916 г. получил диплом с отличием), которому и довелось в 1918/19 учебном году помогать академику В.И.Ипатьеву читать курс органической химии. Лабораторные работы проводил

старший ассистент кафедры технической и органической химии Михаил Иванович Сладков, который впоследствии стал первым заведующим кафедрой органической химии ИВПИ.

Пользуясь географической близостью от Москвы, ректорат ИВПИ и власти Иваново-Вознесенска организовали чтение лекций выдающихся ученых простым, но весьма эффективным способом: между городами курсировал «профессорский» мягкий вагон, в котором лекторы и жили во время работы в ИВПИ.

Таким был старт развития органической химии в Иваново-Вознесенске. В 1929–1930 г. ИВПИ разделился на 4 самостоятельных вуза. На базе Химического факультета ИВПИ был образован **Ивановский химико-технологический институт (ИХТИ)** (впоследствии академия, а ныне **Ивановский государственный химико-технологический университет**).

## 7.2. История органической химии в Ивановском государственном химико-технологическом университете (ИГХТУ)

Кафедра органической химии ИГХТУ – ровесница ИВПИ. До 1930 г. кафедра размещалась на первом этаже так называемого «Куваевского корпуса», где имела четыре комнаты общей площадью 180 м<sup>2</sup>, включая препаративную, студенческую лабораторию на 16 рабочих мест и два кабинета. В те годы лаборатория не имела ни вытяжной вентиляции, ни газа. Студенты работали на примусах (преимущественно собственных). Тем не менее и в этих непростых условиях на кафедре проводились научные исследования. Так, в 1926 г. были выполнены три работы по химии пиррола, опубликованные в немецких журналах (Н.А.Нарышкин в соавторстве с Т.Н.Годневым). **Тихон Николаевич Годнев**, получивший звание профессора в ИВПИ, в 1927 г. переехал в Белоруссию, где в 1940 г. был избран действительным членом АН БССР. Он по праву признан основоположником советской научной школы по биосинтезу хлорофилла [471].

Первым заведующим кафедрой был **Михаил Иванович Сладков** (1896–1943 г.), избранный в 1920 г. доцентом кафедры. В 1925 г. М.И.Сладков вместе с другими преподавателями ИВПИ (Н.Н.Ворожцовым и Н.П.Песковым) был приглашен профессором в Москву в МХТИ им. Д.И.Менделеева (ныне РХТУ) для «усиления читаемых курсов» [472]. Он также был научным руководителем Главанила (позднее НИОПИК) и ответственным секретарем редакции «Журнала химической промышленности». В 1937 г. он был репрессирован, трижды приговаривался к расстрелу (расстрелян в 1943 г.), посмертно реабилитирован. В Иванове в 1922 г. родился его сын Алексей Михайлович Сладков, ставший первооткрывателем карбина – третьей аллотропной формы углерода [473].



В 1925 г. читать курс органической химии и заведовать органической лабораторией Химического факультета ИВПИ был назначен **Евгений Алексеевич Шилов**, проработавший в институте 28 лет, из них на кафедре органической химии 22 года [474]. Он прошел путь от младшего ассистента до профессора, доктора химических наук, члена-корреспондента, затем академика АН УССР. Е.А.Шилов стоял у истоков становления кафедры органической химии ИХТИ, именно при нем на кафедре были начаты систематические научные исследования, внесшие заметный вклад в мировую науку.

Научные интересы Е.А.Шилова были очень широки. В начале своей научной карьеры в 1920-х годах в ИВПИ он исследовал терпены [475], изучал взаимодействие соединений серебра с галогеналканами [476], ртутьорганические соединения [477], разрабатывал аналитическое оборудование, в т.ч. усовершенствовал пипетки и бюретки [478]. В 1950-60-х годах им был установлен механизм некоторых каталитических реакций, моделирующих действие ферментов, в работах с применением радиоактивных изотопов были открыты предшественники каротина, жиров и каучука в биосинтезе зеленых растений [474].

Однако настоящую мировую известность ему принесли работы по изучению механизмов органических гетеролитических и каталитических реакций, которые были начаты им на кафедре органической химии ИХТИ, начиная с 1930-х годов. Изучая вместе с сотрудниками кафедры (Г.В.Купинская, С.М.Солoduшенков, Н.П.Каняев) процессы гидролиза галогенов [479–481] и кинетику их взаимодействий в водных растворах с неопределенными соединениями, Е.А.Шилов выяснил механизмы галогенирования в этих условиях  $>C=C<$  связей в этилене [482–484] и других олефинах [485, 486], а также хлорирования фенола [487] и других ароматических соединений [488]. При этом была разработана теория присоединения электрофильных и нуклеофильных агентов к неопределенным соединениям, выявлена роль растворителей и сольватных комплексов в реакциях присоединения и высказана гипотеза об образовании  $\pi$ -комплексов электрофильных реагентов с кратными связями неопределенных

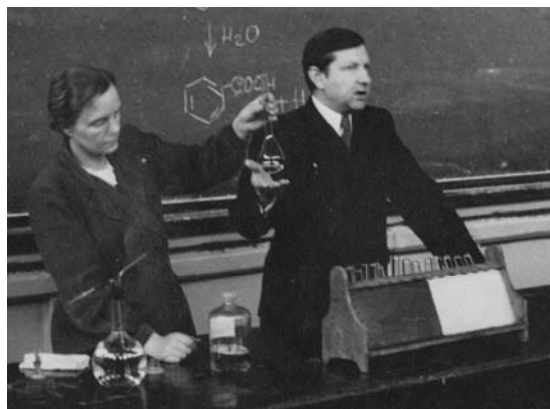
ных соединений, задолго до открытия их экспериментальными методами. Полученные результаты позволили Е.А.Шилову ввести в научный оборот представление об образовании циклических переходных комплексов (состояний) [489, 490]. Разработка Е.А.Шиловым положения о протекании реакций через циклический переходный комплекс позднее привела к обоснованию им специфического действия бифункциональных катализаторов в органических реакциях [491, 492]. Позднее, в 1950-х годах Е.А.Шиловым изучались производные ацетиленов [493–496] и была открыта реакция нуклеофильного присоединения галоидоводородов к тройной связи, изучено влияние нуклеофильности анионов на стереохимию и направление присоединения, обнаружена тримеризация и полимеризация активированных ацетиленовых соединений под действием нуклеофилов. Были также исследованы стереохимия и механизм восстановления производных ацетиленов «водородом в момент выделения» [497]. Следует отметить и активное участие Е.А.Шилова в разработке русской химической номенклатуры [498, 499]. Работая в ИХТИ в 1930-х годах, Е.А.Шилов вместе со своими учениками С.И.Бурмистровым, Н.П.Каняевым, А.И.Кобениным, С.И.Солодушенковым Г.В.Купинской, А.Н.Куракиным разрабатывал теоретические основы важных народнохозяйственных задач того времени: синтеза каучука [500] и хлорного беляния хлопчатобумажных тканей [501].

В годы Великой Отечественной войны кафедра перешла на исследования оборонного характера. Был разработан метод синтеза норсульфазола и промежуточных продуктов для его получения (хлорацетона, тиомочевина и аминотетрагидрофурана), что позволило сотрудникам кафедры получать на созданной полупромышленной установке лекарства для нужд фронта.



В 1945 г. Е.А.Шилов был избран членкором АН УССР и в 1947 г. переехал в Киев, а кафедру ненадолго возглавил его ученик доцент Н.П.Каняев, который занимался исследованием механизма реакций галогенирования двойной связи в водных растворах [481–483, 485, 486, 489, 502–504]. В 1948 г. заведующим кафедрой стал доктор химических наук профессор **Александр Александрович Спрысков** (1904–1979 г.) [505]. Окончив химический факультет ИВПИ в 1929 г., он работал инженером-технологом на Рубежанском химическом комбинате, в 1932 г. стал научным сотрудником ИХТИ и после защиты диссертации с 1938 по 1948 г. заведовал кафедрой органической химии Ивановского государственного медицинского института. Именно в это время он начал интенсивные исследования реакции сульфирования ароматических соединений [506].

А.А.Спрысков уделял большое внимание развитию кафедры, состав которой вырос до 20 человек в 1967 г. и до 34 человек в 1973 г., в том числе 16 преподавателей (в 1947 г. было трое). Совершенствовалось преподавание курса органической химии. Было изготовлено большое количество наглядных пособий для лекционного курса, отработана методика демонстрационных опытов на лекциях.

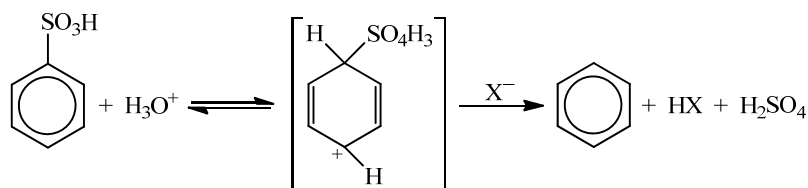


А.А.Спрысков читает лекцию по органической химии. Лекционный ассистент О.С.Иванова (1952 г.).

Кафедра оснащалась самым современным по тем временам оборудованием (газожидкостными хроматографами, приборами для органического микроанализа, УФ спектрофотометром, термостатами и др.), а в 1957 г. при кафедре была организована радиохимическая лаборатория. Все это позволило сотрудникам кафедры под руководством А.А.Спрыскова выполнить серию фундаментальных работ для выяснения деталей механизма электрофильного замещения в ароматических соединениях, прежде всего, реакций сульфирования и протодесульфирования аренов. О роли работ школы А.А.Спрыскова лучше всего говорят воспоминания одного из его учеников, Бориса Григорьевича Гнедина: *«В 60–70-х годах не было практически ни одной книги, ни одного обзора, так или иначе затрагивающих тему сульфирования и десульфирования, в которых не упоминались бы работы Александра Александровича и его учеников... А.А.Спрыскова всегда интересовала не только (и не столько) «кухня», но и механизм, т.е. сущность изучаемых процессов. И это в конечном счете привело его к открытию феномена накопления в реакционных смесях при проведении органических реакций термодинамически наиболее устойчивых продуктов... Этот принцип был открыт А.А.Спрысковым на примере образования и превращений изомерных моносульфокислот нафталина [507, 508], а затем был распространен на процессы сульфирования других ароматических соединений, ...на проведение обратимого ацилирования по Фриделю–Крафтсу, высокотемпературной изомеризации ди- и полигалогензамещенных (ароматических соединений) [509] и на ряд других процессов».*

А.А.Спрыскова всегда интересовала не только (и не столько) «кухня», но и механизм, т.е. сущность изучаемых процессов. И это в конечном счете привело его к открытию феномена накопления в реакционных смесях при проведении органических реакций термодинамически наиболее устойчивых продуктов... Этот принцип был открыт А.А.Спрысковым на примере образования и превращений изомерных моносульфокислот нафталина [507, 508], а затем был распространен на процессы сульфирования других ароматических соединений, ...на проведение обратимого ацилирования по Фриделю–Крафтсу, высокотемпературной изомеризации ди- и полигалогензамещенных (ароматических соединений) [509] и на ряд других процессов».

Приоритет этого открытия подтвержден рядом авторов [510]. Признано основополагающее значение трудов А.А.Спрыскова по изучению механизма десульфирования ароматических сульфокислот в водных растворах сильных кислот (гидролиз сульфокислот) [511].



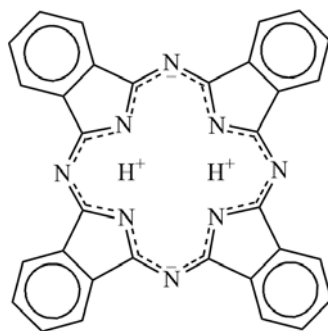
Под руководством А.А.Спрыскова проводились не только фундаментальные исследования. Так, по заказу Заволжского химического завода в начале 1950-х годов было выполнено исследование реакции сульфирования фталоцианина меди [512], результаты которого легли в основу технологии синтеза красителя прямого бирюзового светопрочного. Фталоцианиновая тематика стала одной из основных на кафедре органической химии после ухода А.А.Спрыскова на пенсию в 1973 г. (см. далее).

У А.А.Спрыскова было более 250 опубликованных работ [505], несколько десятков изобретений и 19 учеников, защитивших под его руководством кандидатские диссертации. Пятеро их них продолжили начатые под его руководством исследования и позднее защитили докторские диссертации в области реакционной способности ароматических соединений. В.А.Козлов продолжил работу в ИГХТУ, стал заведующим кафедрой лаков и красок. Ю.Г.Ерыкалов стал организатором кафедры органической химии в классическом Ивановском государственном университете (ИвГУ), куда перешли работать также Е.Н.Крылов и С.Н.Иванов (см. раздел 9.3). О.И.Качурин работал в г. Донецке в Институте физико-органической химии и углехимии НАН Украины.

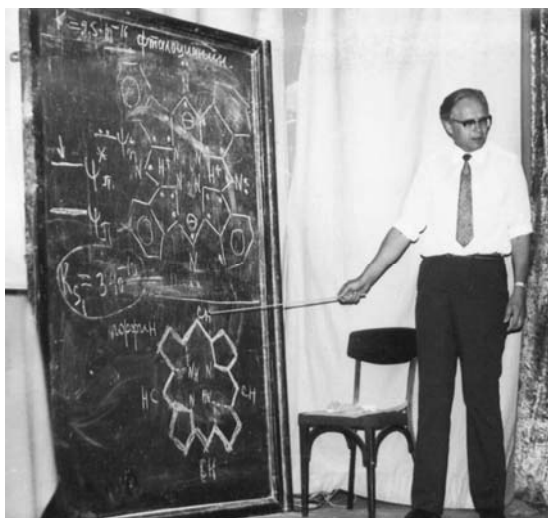


С 1973 по 1995 г. кафедрой органической химии заведовал доктор химических наук профессор **Борис Дмитриевич Березин** – заслуженный деятель науки РСФСР, лауреат Государственной премии СССР, академик Российской академии естественных наук, выдающийся ученый [513].

В 1952 г. Б.Д.Березин с отличием окончил ИХТИ и поступил в аспирантуру к профессору К.Б.Яцимирскому, в будущем академику АН УССР. В 1955 г. он защитил кандидатскую диссертацию на тему «Исследования в области меркуриметрии» и начал разрабатывать совершенно новую тематику – «Исследование физико-химических свойств комплексных соединений фталоцианина». Б.Д.Березин провел систематические исследования комплексов фталоцианина с большинством d-металлов в протондонорных растворителях и впервые применил оригинальный подход к исследованию стабильности металлофталоцианинов с помощью кинетических характеристик реакции их диссоциации и спектрального критерия прочности. Впоследствии, в работах как Б.Д.Березина, так и других исследователей, кинетические методы установления механизма реакций, протекающих с участием макрогетероциклов, получили большое распространение. Все физико-химические эксперименты проводились в необычном для комплексных соединений растворителе – серной кислоте, которая, как было подтверждено исследованиями Б.Д.Березина, обладает свойствами идеального ионизирующего растворителя. Изучив состояние и превращения 25 комплексных соединений фталоцианина в данном растворителе, он обосновал деление металлофталоцианинов на лабильные и стабильные в зависимости от природы координационной связи. На основании рассмотрения кислотно-основных свойств фталоцианина для описания его строения Б.Д.Березин предложил новую структурную формулу – т.н. делокализованную модель с внутренионизированными связями NH.



Делокализованная модель фталоцианина.



Профессор Б.Д.Березин читает лекцию «О строении фталоцианина» (1975 г.).

В 1966 г. он защитил на эту тему докторскую диссертацию в Киеве, в 1967 г. стал профессором кафедры аналитической химии, а в 1973 г. – заведующим кафедрой органической химии. Результаты его диссертационной работы и последующие исследования, в которых был установлен механизм комплексообразования лигандов порфиринового типа с ионами металлов стали основой его монографии, посвященной порфиринам и фталоцианинам, которая вышла в 1978 г. и вскоре была переведена на английский язык [514].

В 1980 г. в г. Иваново открылось первое научное учреждение Академии наук СССР – Отдел химии неводных растворов, преобразованный в 1981 г. в **Институт химии неводных растворов (ИХНР)**, где Б.Д.Березин стал руководить направлением «Координационная химия порфиринов».

Под руководством Б.Д.Березина из сотрудников ИХНР АН СССР и кафедры органической химии ИХТИ сформировалась научная школа, занимающая лидирующее положение в координационной химии порфиринов и фталоцианинов. Результаты исследований были

обобщены в обзорах и коллективных монографиях, подготовленных по инициативе Б.Д.Березина и опубликованных под редакцией академика Н.С.Ениколопова [515–517].

За цикл работ «Разработка теоретических основ химии неводных растворов и их практическое использование», опубликованных в 1962–1985 г., Б.Д.Березину в составе коллектива ученых, работающих в области химии растворов, была присуждена Государственная премия СССР 1987 г. в области науки и техники. В 1995 г. благодаря организационной работе Б.Д.Березина в г. Иваново было открыто Ивановское отделение РАН.

Б.Д.Березин уделял много времени совершенствованию преподавания химии. Вместе с членом-корреспондентом РАН Г.А.Крестовым в 1983 г. Б.Д.Березин издал монографии «Основные понятия современной химии» [518], а в 1999 г. «Основные законы современной химии» [519]. Б.Д.Березиным в соавторстве с сыном Д.Б.Березиным [520] был написан учебник «Курс современной органической химии» опубликованный в 2003 г., и позднее неоднократно переизданный.

Под руководством Б.Д.Березина только в ИГХТУ было подготовлено более 60 кандидатов наук, 12 из которых впоследствии защитили докторские диссертации. В настоящее время в Ивановском государственном химико-технологическом университете и на кафедре органической химии продолжают развивать и расширять научное направление Б.Д.Березина членкор РАН **О.И.Койфман**, академик РАН **О.А.Голубчиков**, доктора наук и профессора **О.Г.Хелевина**, **В.Г.Андрианов**, **П.А.Стужин**, **Д.Б.Березин**, **А.С.Семейкин**, **О.А.Петров**.

В 1995 г. Б.Д.Березин полностью перешел на работу в Институт химии неводных растворов РАН, и кафедру органической химии ИГХТУ возглавил его ученик **профессор Олег Александрович Голубчиков**. Вместе с Б.Д.Березиным О.А.Голубчиковым был выполнен цикл работ по исследованию реакций комплексообразования порфиринов с солями переходных металлов в различных растворителях [521], результаты которых были обобщены в совместной монографии «Координационная химия сольваток комплексов солей переходных металлов» [522]. Научные интересы О.А.Голубчикова связаны с исследованием порфиринов с напряженным и искаженным макроциклом [523]. Заведуя кафедрой, он всемерно способствовал продолжению развития порфириновой тематики преподавателями и сотрудниками, являлся вдохновителем и организатором Школ молодых ученых по химии порфиринов, редактором серии монографий «Успехи химии порфиринов» [524]. Среди его учеников – более 20 кандидатов и 2 доктора химических наук.



**О.А.Голубчиков** – заведующий кафедрой органической химии ИГХТУ в 1995–2015 г. С 2015 г. он является главным научным сотрудником кафедры и активно занимается вопросами практического применения комплексов порфиринов в создании новых каталитических материалов [525], гальванических покрытиях [526] и др. В 2015–16 г. кафедрой заведовал ученик Б.Д.Березина и О.И.Койфмана профессор С.А.Сырбу, перешедший затем на работу в Институт химии растворов РАН.

В настоящее время на кафедре органической химии ИГХТУ работают 5 профессоров и 2 главных научных сотрудника – все они являются учениками Б.Д.Березина.

Заслуженный деятель науки РФ профессор **Ольга Григорьевна Хелевина** (и.о. зав. кафедрой) занимается модификацией тетраазапорфиринов при помощи реакций электрофильного и нуклеофильного замещения [527], а также исследованием их координационных [528] и основных свойств [529]. Заслуженный работник высшего профессионального образования профессор В.Г. Андрианов является специалистом в области кислотно-основных взаимодействий порфиринов [530], многие годы был деканом факультета органической химии и технологии ИГХТУ. Его ученик профессор Д.Б. Березин, продолжая идеи своего отца Б.Д. Березина, изучает особенности комплексообразования «неклассических» порфиринов и их аналогов [531, 532], а также возможности применения порфиринов в антибактериальной фотодинамической терапии. Профессор О.А. Петров изучает особенности реакций медленного переноса протонов в Н-комплексах порфиразинов [533]. Оригинальные подходы к получению модифицированных мезо-арилзамещённых порфиринов [534] разработаны гл.н.с. профессором А.С. Семейкиным, который руководит лабораторией синтеза порфиринов. Профессор П.А. Стужин впервые получил новые гетероциклические аналоги фталоцианина [535–537], занимается исследованием перфторированных порфиразинов [538] и азапорфиринатов железа [539], является соорганизатором симпозиума по порфиразином на Международных конференциях по порфиринам и фталоцианинам (ICPP4–ICPP10) и руководит совместными проектами с Римским Университетом «Ла Сапиенца». Профессор О.Г. Хелевина является зам. гл. ред. «Российского химического журнала», а профессор П.А. Стужин – журнала «Макрогетероциклы». Несмотря на сильное сокращение преподавательского состава в последние годы, значительное увеличение аудиторной и прочей учебной нагрузки, кафедра остается одной из ведущих в ИГХТУ по уровню и объему проводимых научных исследований.