

УДК 547

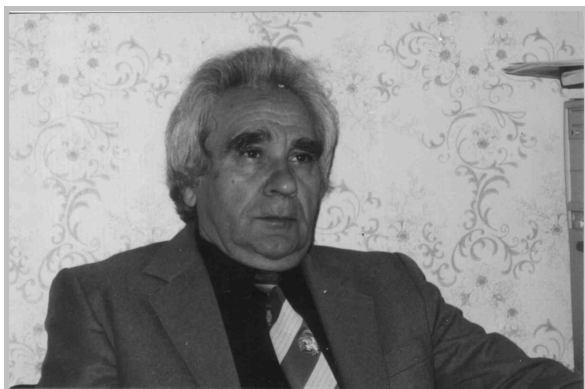
© 2014

8 грудня 2014 р. виповнилося 80 років доктору хімічних наук, професору Юлію Володимировичу Танчуку. Він народився у невеличкому селі Рожанівка на Тернопіллі. Через лихоліття, війну і повоєнну розруху закінчив Товстенську середню школу тільки у 1954 р., а в 1959 р. – Чернівецький університет. Пройшов нелегкий, тернистий шлях у науці, з успіхами і невдачами, здобутками й розчаруваннями...

Ми, його друзі та приятелі з Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії, Інституту хімії високомолекулярних сполук, Інституту органічної хімії НАН України, сердечно вітаємо колегу з ювілеєм, бажаємо йому ще довгих років життя у доброму здоров'ї, щастя та радості, а про те, як став хіміком і що зробив у науці, він розповість сам...

За всіх – академік

Валерій Кухар



Мої півстоліття в хімії

Ю.В. Танчук

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; тел. (044) 543-51-52

Зроблено підсумковий огляд наукової діяльності доктора хімічних наук, професора Юлія Володимировича Танчука.

Я не хотів бути хіміком. У школі найбільше захоплювався фізикою, любив математику, біологію, літературу, але коли наш, я сказав би знаменитий учитель фізики Роман Васильович Данилейко вже перед самими випускними екзаменами сказав, що Танчук єдиний з обох класів цього випуску засвоїв програму середньої школи досконало, то моя доля була вирішена...

Наступного дня після випускного вечора ми, більшість учнів нашого випуску, компанією поїхали до Чернівців – найближчого від нас міста, де у той час було три вищих навчальних заклади: державний університет, медичний та педагогічний інститути. Більшість із моїх друзів подали документи до Чернівецького медичного інституту. Я не міг їм тут скласти компанію, бо дуже боюсь мертвих, не можу дивитися на будь-які людські вади і страждання, тому свої документи подав до університету. Та, тільки закінчивши там писати заяву, я побачив, як у приміщення Приймальної комісії увійшов студент геологічного факультету в елегантній студентській уніформі. Я миттєво переадресував свою заяву із фізико-математичного на геологічний факультет. Спрацював, мабуть, ще воєнний, чи й селянський синдром... Подобалось все, що блищить... Я завжди мріяв бути тільки військовим.

Щоб поступити на геологічний факультет, як і на фізико-математичний чи й хімічний, тоді треба було здати 11 вступних екзаменів. 10 екзаменів я здав на "відмінно", а з німецької мови отримав "задовільно". Через це у першому семестрі не отримував стипендії... Хотів було кинути університет. Та ми, я і мої батьки, витримали. Першу сесію я здав на відмінно, отримав підвищену стипендію і став найбагатшим у нашій родині. На перші свої студентські канікули я приїхав у село вже у розкішному однострої студента-геолога...

Студентський мундир приховував моє колгоспне походження, і на студентських вечорах у Резиденції я почувався досить вільно... Варто зазначити, що так, як розважались у мій час студенти у Чернівцях, ні жоден університет, ні жодне місто похвалитися не можуть. Усі студентські вечори проводились лише у Резиденції (6-й корпус університету), а там – три величезних танцювальних зали, доступні кожному... Тому це й дало мені право при нагоді сказати, що той не був студентом, хто не вчився у Чернівцях!

На геологічному факультеті вчитися було легко, власне, практично не потрібно було працювати. Ми і не працювали. Студенти-геологи в основному гуляли, іноді бешкетували, деякі любили й випити... Дівчата з інших факультетів охоче дружили зі студентами-геологами – то було престижно. Дівчат на нашому факультеті зі 150 студентів було всього п'ятеро...

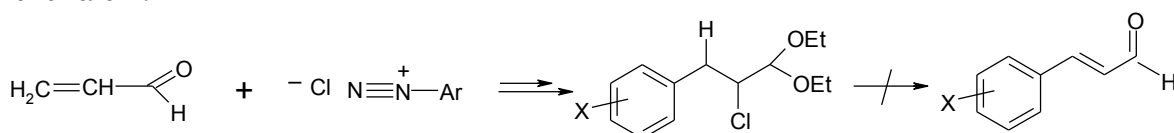
Відразу після закінчення екзаменаційної сесії наприкінці травня 1956 р. я радів, бо, успішно здавши може найскладніший екзамен з мінералогії, уже наступного дня мав виїжджати на літню практику – в наукову експедицію з доцентом кафедри загальної геології Тамарою Іванівною Москаленко – вона в Карпатах збирала матеріал для докторської дисертації.

Та замість цього нас, усіх студентів геологічного факультету зібрали в найбільшій 114-й аудиторії третього корпусу і сам ректор університету Корній Матвійович Леутський зачитав нам наказ Міністерства освіти про те, що, оскільки “нині фізик може зробити у геології незрівнянно більше, ніж класичний геолог, то від сьогодні геологічний факультет у Чернівецькому університеті закривається. На перший курс студентів набирати не будуть, а студенти, які закінчили перший, другий та третій курси, будуть переведені на відповідні курси фізико-математичного факультету... Студентам, які закінчили четвертий курс, дадуть можливість завершити навчання у Львівському університеті”.

Очевидно, керівництво університету розуміло, що не всі студенти геологічного факультету зможуть вчитися на фізико-математичному і надало деякі вільності. Половина колишніх студентів-геологів перевелась на географічний факультет, щоб потім стати синоптиками, інша половина залишилася на фізмати... Я один, мені здається, на цей раз поступив мудро... Приїхавши до Чернівців десь близько 25 серпня, я побігав по різних факультетах. Всюди ще висіли розклади екзаменів минулої сесії, і це дало мені можливість порівняти, які предмети вивчали на першому та другому курсах, власне, двох – хімічного та біологічного факультетів, і я подав заяви на обидва... У вересні 1956 р. мені нарахували стипендію на чотирьох факультетах... Просто, я загубився. Автоматично мене перевели на фізико-математичний факультет, разом з другою половиною курсу зарахували на географічний, а згідно моїх заяв – на біологічний та хімічний... Я обрав хімічний...

На першому колоквиумі з органічної хімії декан факультету, тоді ще доцент Андрій Володимирович Домбровський лише мене із нашої четвертої групи похвалив. Я єдиний, “позбиравши” знання ще із середньої школи (першу половину великого курсу органічної хімії я не слухав, бо коли вона читалася на другому курсі, я ще був студентом-геологом), назвав правильно всі вуглеводневі радикали парафінового ряду, пояснив їх структурні відмінності, ізомерію тощо... Цієї похвали від декана, який справді був видатним хіміком-органіком, виявилось достатньо, щоб я забув і про геологів, і про фізмат, і про географічний факультет... Як і було домовлено, я здав свої два екзамени. Успішно закінчив третій і четвертий курси. Дипломну роботу виконував на кафедрі органічної хімії в А.В. Домбровського, хоча мене дуже зваблював до себе у дипломанти викладач із кафедри фізичної хімії Тарас Васильович Горенко.

Останню сесію на п'ятому курсі я здав добре і отримав підвищену стипендію. Під керівництвом уже професора А.В. Домбровського і за підтримки тоді асистента кафедри, а потім професора Львівського університету Миколи Івановича Ганущака я виконав дипломну роботу, присвячену галогенарилуванню (реакція Мейєрвейна) акролеїну та крононого альдегіду... Основним завданням було отримати таким чином коричний альдегід та його гомологи:



Зробити це нам не вдалося – ми не зуміли відщепити хлористий водень від продуктів хлорарилування ненасичених альдегідів. Робота була не складною, але самі вихідні речовини мали сильні лакриматорні (акролеїн) властивості – плакав не тільки я, а й кожен, хто працював поруч...

Мушу зізнатися, що свою дипломну роботу я виконав якось несвідомо.... Та сталося диво! Мій науковий керівник, декан хімічного факультету Андрій Володимирович Домбровський чомусь мені віддав оте єдине, такі найкраще направлення на роботу в Рубіжанську філію московського Науково-дослідного інституту органічних напівпродуктів і барвників (НДІОНіБ), російська аббревіатура – НИИОПиК. Може, то було й несправедливо, бо в нашій групі дипломантів були сильніші, майже фанатики тієї органічної хімії. Це і Іван Шологон, і Богдан Каспрук, і Отто Шашкевич... Найсильнішим хіміком із нас був Микола Боднарчук, але він на це направлення не претендував, бо єдиний із нашого курсу отримав рекомендацію вченої ради університету на право вступати до аспірантури Інституту органічної хімії Академії наук України до Києва... Нам тоді це видавалося чимось надзвичайним...

Ці хлопці ще з другого курсу почали займатися науковою роботою на кафедрі органічної хімії – після лекцій ходили працювати у лабораторії. Боднарчук мав уже дві, а Шологон – одну опубліковані наукові статті... Я ж не знав, що таке наукова робота... Та це направлення на роботу я у Домбровського не випрошував. Він сам, навіть на деяке моє здивування, чомусь віддав його мені. Моїх друзів це трішки зачепило...

Може, не варто, але хочу похвалитися, що я наче оправдав сподівання професора Домбровського – я другим після Миколи Боднарчука із 57 наших однокурсників вступив до аспірантури і другим захистив кандидатську дисертацію. Крім Лілії Каліманової (школа академіка К.Б. Яцимирського) та мене (ніякої школи) доктором

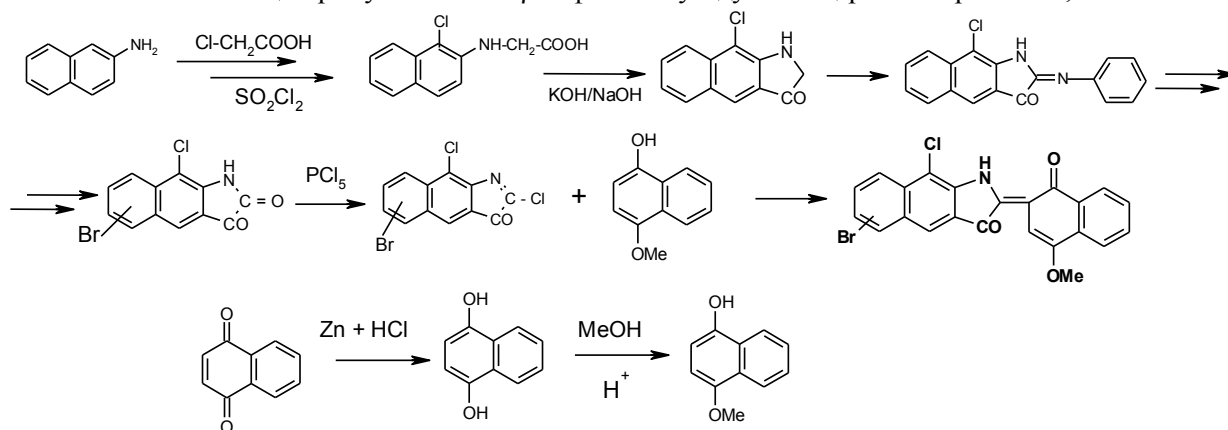
наук не став ніхто, хоча можливості в нас були однакові, а може, й не однакові – вони вчилися на хімічному факультеті 5 років, а я закінчив його за 3... Всі вони потім стали кандидатами наук. Іван Шологон 12 років був директором Українського науково-дослідного інституту пластмас (УкрНДІПластмас) у м. Донецьк.

Хіміком я став у Рубіжному. Там для цього були й умови і, я б сказав, добра методологія, чи технологія підготовки хіміків-дослідників, хоча у нашій філії тоді ще не було жодного кандидата наук, а всім процесом керували двоє чи троє аспірантів, які виконували також обов'язки завідувачів відділів і лабораторій. Та все по порядку...

Науковим керівником мого відділу був випускник Московського хіміко-технологічного інституту ім. Ді. Менделєєва Леонід Ханінович Виноград, якого після закінчення аспірантури направили на роботу в Рубіжне. Він у перший день нашого знайомства розповів мені, чим займається НДІОНіБ, яке завдання стоїть перед відділом і сказав, що я буду займатися синтезом фторовмісного барвника Gelindon Chaki V, який німці випускали на концерні IG Farbenindustri. Шеф дав мені німецький пропис для синтезу цього барвника, але сказав, що ми маємо знайти інший метод, бо технологію IG Farbenindustri ми використати не зможемо, тому що в СРСР для цього немає відповідної сировини... Після такого короткого ознайомлення, насміхаючись над моєю російською мовою, цей москвич, жартома звичайно, попросив мене, щоби я розмовляв з ним краще німецькою або й українською (він перед цим був на Донбасі й уже трохи освоїв її), бо слухати мою російську – він не витримає, помре зо сміху... І, не розпитуючи мене, що я знаю, що вмію і чим займався в університеті, Леонід Ханінович буквально взяв мене за руку, відвів у наукову бібліотеку інституту. Показав, де і яка література, і пояснив, як нею користуватися...

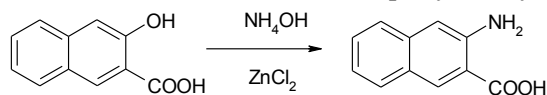
Такої бібліотеки я ще не бачив – уся література, а її, майже винятково німецькою мовою, було дуже багато і вона була доступною – підходь до полиці і бери, що тобі треба. Вжахнувся я тільки від того, що, власне, не знаю німецької мови і ніколи й не здогадувався, що вона так мені буде потрібна... З шефом треба розмовляти німецькою... і вся література на німецькій. Англomовної літератури було небагато. Залишивши мене у бібліотеці, шеф сказав, що сюди ходитимеш три місяці, а зустрічатися ми будемо щосуботи. Ти розповідатимеш мені, що вчитав і чого навчився, які ідеї стосовно роботи у тебе з'явилися. Все зважимо, обговоримо, внесемо корективи і будемо рухатись далі...

Змушений був сідати за німецьку мову і вже через пару місяців... Ні, спілкуватися з шефом по-німецьки я не навчився, але з хімічною німецькомовною літературою і прописами та регламентами концерну IG Farbenindustri (були вивезені по репарації з Німеччини після війни) проблем не мав... Та десь через півтора місяця тему роботи мені чомусь змінили і доручили розробку синтезу іншого, уже зеленого індигоїдного барвника, що мав назву Gelindon B Grünblau. Німці отримували його із β -нафтиламіну – дуже канцерогенної речовини, за схемою

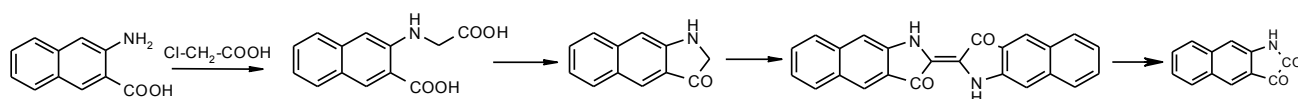


Завдання зводилось до того, щоб віднайти новий спосіб отримання 2,3-бензізатину, не використовуючи для цього канцерогенний β -нафтиламін. Для виконання цієї роботи мені дали двох лаборантів і то вже вважалось як "група Танчука"...

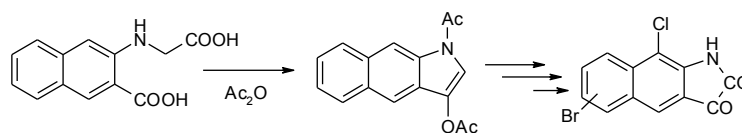
Синтез 2,3-бензізатинів, тобто ізатинів нафталінового ряду, ми почали із 2-гідрокси-3-нафтоїної кислоти (*бонкислоти*), що, як і саліцилова кислота, вироблялася на нашому Рубіжанському хімікомбінаті. Для цього її необхідно було перетворити на відповідну 2-аміно-3-нафтоїну кислоту амонілізом (водний розчин аміаку в автоклаві під тиском за наявності хлориду цинку як каталізатора):



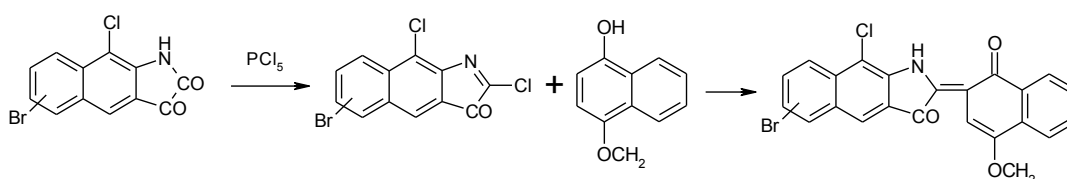
і вже за класичним способом синтезу ізатинів через окиснення відповідного бензіндіго, ми отримали нафтізатин:



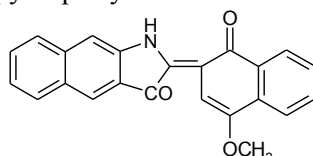
Цим дуже брудним і вибухонебезпечним способом (лужне плавлення у присутності аміду натрію) 2,3-бензізатин ми отримали, але з низьким виходом, і хлорування, і бромовання якого відбувалося не однозначно... Виникла потреба в пошуку іншого способу. Тут уже повністю проявилася моя ініціатива. Я відшукав у літературі щойно опублікований спосіб, за яким французи для циклізації 3-карбоксі-2-нафталінгліцинової кислоти замість лужного плавлення використовували нагрівання в оцтовому ангідриді:



Причому в діацетилю похідну легко звичайним способом вдалося ввести атоми і хлору, і бром у звичайним способом отримати необхідний нам 1-хлор-2,3-бензізатин, а з нього і Gelindon Grünblau за схемою:



Та крім відтвореного нами німецького барвника ми за французькою методикою циклізації синтезували і свій аналог Gelindon' уже без хлору і бром:

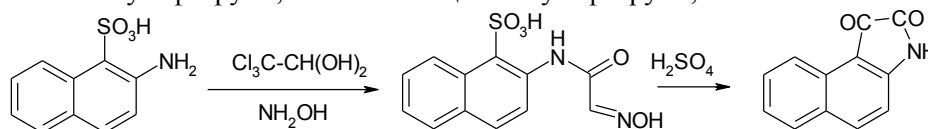


За даними колористичних досліджень наш барвник за кольором, глибиною та інтенсивністю забарвлення, світло- і погодостійкістю нічим не поступався німецькому. Тому на науково-технічній раді НПОПІК-у разом із ЦЗЛ та 10-м дослідним цехом Рубіжанського хімкомбінату було прийнято рішення розробляти технологію для впровадження у виробництво цього унікального і вже нашого барвника під назвою нафталіновий зелений С. Я мав розробляти і регламент, і технологію...

Тут варто зазначити, що ця велика і в хімічному аспекті дуже непроста робота нами, групою із трьох осіб (я – молодший науковий співробітник і два лаборанти) була виконана, власне, протягом одного року, першого року після закінчення мною університету... Звісно, нас дуже активно підтримував новий завідувач відділу, аспірант – Юрій Омелянович Герасименко, бо Л.Х. Виноград, захистивши дисертацію, повернувся до Москви.

Вважаю, що після виконання цієї роботи я і став хіміком – навчився "хімічно мислити"... І вже сам, без жлдної допомоги і позапланово я взявся "конструювати" нові і ізатини, і барвники. Їх було винайдено багато, але найбільшою удачею, я вважаю, був відкритий мною спосіб отримання 1,2-бензізатину.

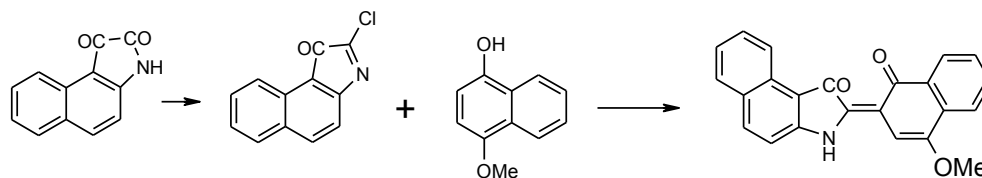
Ми зрозуміли, що німці під час синтезу свого Grünblau вводили атом хлору лише для того, щоб зайняти найактивніше 1-положення і спрямувати циклізацію 2-нафтилгліцинової кислоти у 3-положення нафталінового кільця. З'ясувалося, що на Рубіжанському хімкомбінаті виробляється 2-амінонафталін-1-сульфокислота (кислота Тобіуса), власне, α -сульфо- β -амінонафталін, в якому перше положення нафталінового кільця уже зайняте (захищене) сульфогрупою. Тому слід було цю кислоту використати для синтезу відповідного 1-сульфо-2,3-бензізатину. Однак виявилось, що в процесі синтезу, а саме взаємодії кислоти Тобіаса з хлоральгідратом та гідроксиламіном (другий спосіб синтезу індиго за Зандмайєром) циклізація відповідного ізонітрозоацетаніліду найефективніше йде у α -положення нафталінового кільця з відщепленням сульфогрупи, тобто на місце тієї сульфогрупи, за схемою



На цей спосіб синтезу 1,2-бензізатину я отримав своє перше авторське свідоцтво. За позапланову

роботу нам присудили дві другі премії на інститутському конкурсі позапланових досліджень (відбувався наприкінці кожного року), а за 2 роки роботи у Рубіжанській філії НПОПіК-у мені тричі підвищували посадовий оклад...

Шкода тільки, що в той час я ще не вмів писати наукові статті і все це залишилося не опублікованим. Та ще однією удачею хочу похвастатись... Так, при взаємодії 1,2-бензіатину з 1-гідрокси-4-метоксинафталином ми отримали новий дуже темно-синій, практично чорний барвник:



Теорія кольору заперечує синтез чорних індивідуальних барвників. На цей новий “чорний” барвник я отримав своє друге авторське свідоцтво і було прийнято рішення, що в наступному році ми доведимо його до промислового виробництва. Та з цього нічого не вийшло. Десь у лютому 1961 р. я захворів на грип. Хвороба проходила тяжко і після неї я перестав спати. Майже цілий квітень пролежав у лікарні. Не допомогло...

Та, як кажуть, не все те погане, що погане... Наприкінці травня доцент нашого Чернівецького університету Ігор Ельпідифорович Панчук (онук Ольги Кобилянської), як то робив щороку, привіз до Рубіжного чергову групу студентів-хіміків на виробничу практику. Йому, та, власне, як і нам усім, подобалося в Рубіжному. Піщані пляжі на Сіверському Дінці складно з чимось іншим порівняти...

Нас, випускників Чернівецького університету, у Рубіжному працювало багато. Ігор Ельпідифорович, власне, проводив час з нами. Розмовляв, цікавився успіхами, давав поради і всім разом, і кожному зокрема. Дізнавшись про мої проблеми, він, як завжди дуже авторитетно, заявив:

- З Рубіжного втікай!
- Куди?
- В аспірантуру! Маєш право. Ти уже два роки відпрацював.
- Яка аспірантура? Уже червень, а я не готувався. Та й куди, до кого?
- Їдь до Чернівців, Домбровський тебе візьме, я знаю...

Терміново беру відпустку. Андрій Володимирович Домбровський зустрів мене радо, але прийняти в аспірантуру відмовився, бо уже пообіцяв у цьому році взяти в аспірантуру Миколу Пастушака, який закінчив наш університет на рік раніше, ніж я. Та, уже прощаючись, професор Домбровський ніби між іншим сказав:

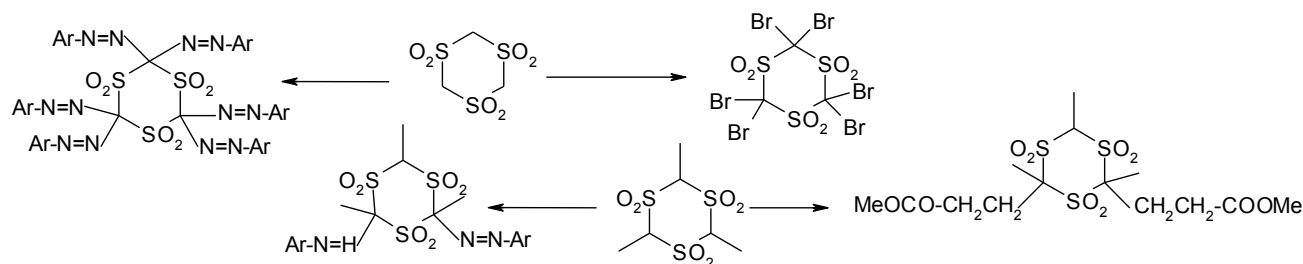
– А чому ви хочете до Чернівців? Коли я був молодим, мене тягнуло до столиці. Їдьте до Києва. Боднарчук пише, що йому в Інституті органічної хімії добре...

Повертаюся до Рубіжного. Сідаю за книги і надсилаю свої документи до Інституту органічної хімії АН УРСР. Прошусь в аспірантуру до академіка А.І. Кіпріанова.

Десь за півгодини до екзамену з органічної хімії мені сказали, що в академіка Кіпріанова на 2 місяця я уже третій претендент. Є конкурс. І щоб все було гаразд, мені порекомендували попроситися до професора Петра Соломоновича Пелькіса, в якого є місце, але немає абітурієнта... Власне, мені то було байдуже. Я ні Кіпріанова, ні Пелькіса не знав. Вступні екзамени здав не блискуче, на “четвірки”. За автореферат з хімії ізатинів мені поставили “п’ять”. До аспірантури мене прийняли. У відділі Петра Соломоновича я зустрів тоді вже аспіранта третього року Мирона Лозинського, якого заочно добре знав, бо про нього моя лаборантка, яка до мого приїзду до Рубіжного працювала з Лозинським (я прийшов до НПОПіК на його місце), протрубила мені всі вуха... Все, що я робив, чи тільки хотів зробити, вона порівнювала з тим, що і як робив Лозинський, як усім відомо, потім академік НАН України, директор Інституту органічної хімії... З Лозинським працювали в одній кімнаті. Він вирізнявся феноменальною пам’яттю. Міг сказати, в якій книзі і на якій сторінці наведена та чи інша хімічна формула, знав напам’ять усі шахові гамбіти, був пристрасним нумізмом...

Я – аспірант. Робочого місця не дали. Нема. Тому за перший рік аспірантури я здав лише чотири екзамени кандидатського мінімуму. Тоді крім спецкурсу всі здавали ще раз загальний, а я сказав би поглиблений курс органічної хімії (думаю, що так треба було б і тепер робити – кандидат наук має добре орієнтуватися в органічній хімії, а не зациклюватися на своїй дисертаційній роботі). Готуючись до того екзамену, я прочитав понад 10 тисяч сторінок різних книг і підручників... Роботу над дисертацією почав після канікул, з вересня 1962 р. У листопаді 1964 р. я представив свою дисертацію до захисту. Вписався у відведений для цього трирічний термін. Від дирекції отримав 100 крб. премії за успішне

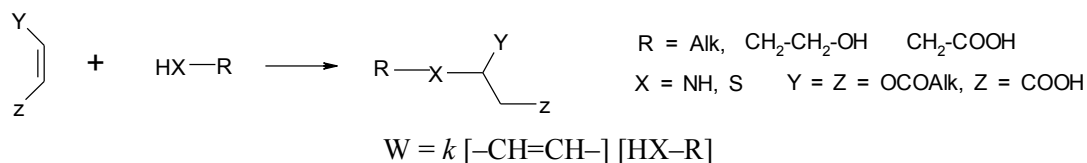
завершення дисертаційної роботи, але через чергу дисертацію я захистив 25 травня 1965 р. Робота була не дуже цікавою. Мені доручили вивчати реакційну здатність активованих метиленових груп у циклічних шестичленних триметилентрисульфонах. Я встановив, що всі три метиленові групи в цих похідних тримерів тіоальдегідів практично однакові, наприклад у реакціях з ароматичними солями діазонію, α,β -ненасиченими сполуками, галогенами:



Вивчав і деякі перетворення отриманих нових речовин. За матеріалами дисертаційної роботи я опублікував 10 наукових статей і отримав 6 авторських свідоцтв. Після закінчення аспірантури мене, як і всіх інших аспірантів, залишили працювати молодшим науковим співробітником в інституті. Та така робота, тільки “на науку” після Рубіжанської школи, де все робилося лише з метою використання результатів у практиці, мені не дуже подобалася. Крім того, у відділі не було вакансій і перспективи колись стати старшим науковим співробітником також не було... Трапилася нагода і я перейшов працювати в Сектор нафтохімії при Інституті хімії високомолекулярних сполук старшим науковим співробітником. Там тоді відкривався новий відділ Поверхнево-активних речовин (ПАР), який створював і яким завідував Петро Олександрович Демченко, який незадовго до того став доктором хімічних наук і перейшов із Інституту загальної та неорганічної хімії. Я мав займатися синтезом нових ПАР, а інші співробітники вивчати їхні колоїдно-хімічні властивості і шукати сфери застосування. Робота була дуже цікава, та катастрофічно не вистачало знань з колоїдної хімії.

Синтетиків у відділі не було. П.О. Демченко наполягав, щоби я розробляв синтез ПАР на основі нафтових кислот – це ніби оправдувало його перехід у Сектор нафтохімії. Я не знав, що таке нафтові кислоти. З’ясувалося, що в деяких нафтах, наприклад у настасівській із Північного Кавказу, містяться органічні кислоти циклопарафінової природи. Титруванням визначали їхні кислотні числа і вводили в реакції, що найхарактерніші для карбоксильної групи. Отримували амідні з етанол- та діетаноламіном, імідазоліни з етилендіаминами, відновлювали до так званих нафтових спиртів, амінів та інших сполук, зовсім не цікавлячись структурою вуглеводневого радикала. Десять близько 2 років я “грався” з тими нафтовими кислотами, доки не зрозумів, що треба робити щось інше.

Ще з аспірантських років я захоплювався реакцією приєднання нуклеофільних агентів за місцем подвійного зв’язку α,β -ненасичених речовин і, врахувавши те, що ПАР мають бути простими за структурою, легко отримуватися із доступної сировини і не містити у своєму складі важких, шкідливих для живого організму елементів та ароматичних структур, я обрав для дослідження ді- та моноестери, моноариламіди малеїнової, фумарової та акрилової кислот і вивчав їхні реакції з аліфатичними первинними та вторинними амінами, вищими алкантіолами (меркаптанами):



Дехто з тих небагатьох хіміків-органіків чи синтетиків, які працювали у Секторі нафтохімії, наді мною піджартувували... Завжди ставили запитання: що ти ще можеш зробити з малеїновим ангідридом? Вважалося, що перспективною є та робота, основою для якої є нова, невідома або маловідома речовина, наприклад сульфолени, хімією яких мої нові приятелі й займалися у відділі доктора хімічних наук Тамілі Едуардівни Безменової під егідою академіка В.С. Гутирі. Тоді всі похідні цієї речовини будуть новими... Малеїновий ангідрид цим критеріям не відповідав, зате був доступним... Та всяку роботу можна зробити цікавою. Ми для цього не тільки синтезували нові похідні *N*- та *S*-заміщених аспарагінових і меркаптоянтарних кислот, а й попередньо квантово-хімічними розрахунками (ми показали, що константи швидкості реакції добре корелюють з величиною π -заряду на β -атомах вуглецю полярної спряженої системи $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$) та калориметричними методами (вимірювали теплоти реакцій) оцінювали реакційну здатність вихідних ненасичених прекурсорів, порівнювали ці дані з результатами кінетичних досліджень. Таким чином досягалося всебічне і теоретичне і експериментальне вивчення взаємодії ненасичених сполук з амінами та алкантіолами залежно від хімічної будови, полярності (ди-

польних моментів), основності (рКа) вихідних реагентів, каталізаторів і реакційного середовища... Було встановлено цілу низку важливих, раніше невідомих для цієї відомої реакції закономірностей. Зокрема, з'ясувалося, що необхідною умовою для приєднання алкантіолу за місцем подвійного зв'язку акрилатів і малеїнатів додатково крім основного каталізатора в реакційному середовищі ще мають бути "рухомі" атоми водню. Джерелом таких атомів можуть бути розчинник, у середовищі якого проводиться реакція (етанол), ненасичена сполука (моноестери та моноаміди малеїнової кислоти), каталізатор (діетиламін) чи й алкантіол (меркаптооцтова кислота). З амінами ця реакція проходить і без каталізатора, і без "рухомих" атомів водню. Крім того, на прикладі взаємодії меркаптооцтової кислоти з етиленполігліколевими естерами малеїнової кислоти вперше було показано, як швидкість реакції залежить від зміни конформаційного стану макромолекул.

Після перетворення десь близько 30 % гідрофобних молекул ненасичених поліестерів на змішані поліестери малеїнової та меркаптоянтарної кислоти змінюється якість розчинника. "Добрий" розчинник для вихідних гідрофобних поліестерів стає "поганим" розчинником для модифікованих меркаптооцтовою кислотою уже полярних, більш гідрофільних макромолекул естерів тіомеркаптоянтарної кислоти:

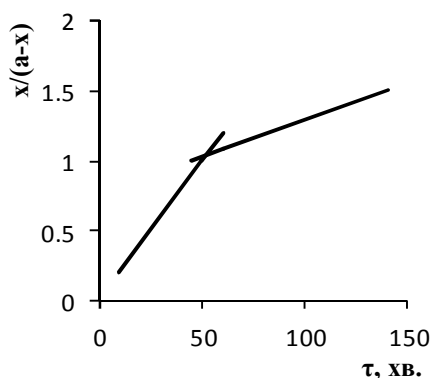
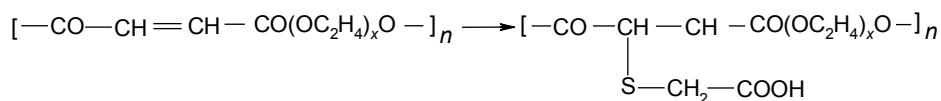
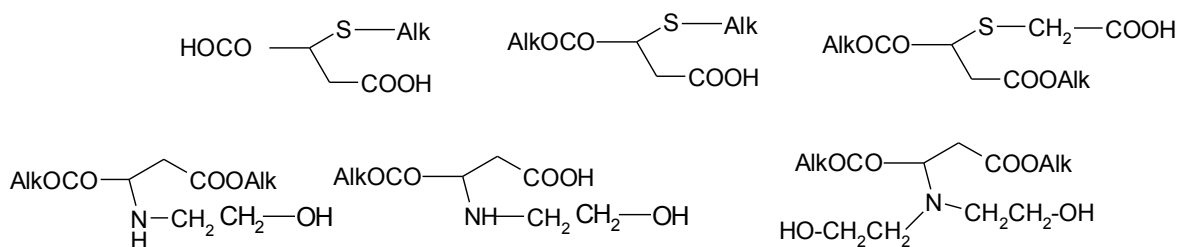
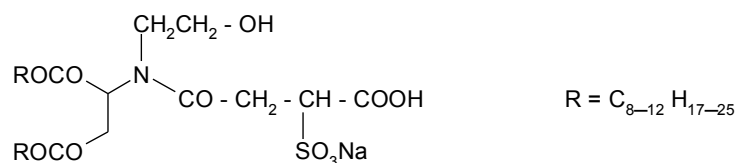


Рис. 1.

Останнє, очевидно, призводить до переходу макромолекули у компактніший конформаційний стан – макромолекули скручуються, внаслідок чого екранується значна частина реакційних центрів (подвійних зв'язків), швидкість реакції зменшується, що добре простежується на переломах анаморфоз кінетичних кривих (рис. 1). Порядок реакції при цьому не змінюється. Ми навчилися керувати цим процесом. Я успішно друкував свої праці. Завжди ставив собі завдання, щоби публікувати не менше як 5 статей за рік. Отримані у цих реакціях похідні аспарагінової та меркаптоянтарної кислот



через їх дифільну структуру й наявність великих вуглеводневих радикалів (Alk) та гідрофільних груп мали всі властивості, характерні для колоїдних ПАР. У цій частині роботи було синтезовано й нову похідну N-гідроксіетиласпарагінової кислоти, моноватрієва сіль якої виявилася ефективним антистатиком у виробництві світлочутливих матеріалів (рентгенівських плівок) на Шосткінському хімічному комбінаті.



Унаслідок дослідження колоїдно-хімічних властивостей – міцелоутворення та адсорбції на межі розділу фаз повітря-водний розчин – ми показали, що процес міцелоутворення можна розглядати як рівноважний – рівновага між міцелярним (асоційованим) і молекулярно-дисперсним станом молекул ПАР, наприклад у водному розчині:



Тоді критична концентрація міцелоутворення (ККМ, або просто C) буде константою рівноваги цього процесу. А за термодинамікою, будь-яка хімічна рівновага, виражена через константу рівноваги (ККМ), визначається зміною вільної енергії, у нашому випадку – зміною вільної енергії міцелоутворення (ΔG), тобто

$$-\Delta G = RT \ln C$$

Розглядаючи гомологічний ряд ПАР ($C_n H_{2n+1} - Q$) як “реакційну серію” на прикладі гомологічних рядів синтезованих нами алкілмеркаптоянтарних, алкілмеркаптопропіонових кислот, аспартатів та аспарагінатів, ми довели, що зміна вільної енергії міцелоутворення (ΔG) у всьому гомологічному ряду ПАР у стандартних умовах (температура 25 °С, водний розчин) описується простим лінійним рівнянням

$$\ln C_{n+a} / \ln C_a = 1/RT (\Delta G_{n+a} - \Delta G_a), \text{ або } \ln C_{n+a} / \ln C_a = 1/RT \Delta \Delta G_n,$$

де $\Delta \Delta G$ – зміна вільної енергії міцелоутворення, спричинена зміною довжини вуглеводневого радикала на одну метиленову групу в молекулі даної ПАР.

Далі, порівнявши між собою два різні гомологічні ряди ПАР, які мають однакові кількості метиленових груп у радикалах, але різні за природою функціональні гідрофільні групи, можна записати, що

$$\Delta \Delta G = 1/\rho \Delta \Delta G_0,$$

де $\Delta \Delta G_0$ – внесок однієї метиленової групи у зміну вільної енергії міцелоутворення у прийнятому за еталон гомологічному ряду натрієвих солей вищих жирних кислот, а ρ – коефіцієнт пропорційності, названий нами “константою гідрофобності”, яка характеризує зміну рівноваги між молекулярно-дисперсним та міцелярним станом молекул будь-якої ПАР у водному розчині порівняно з гомологічним рядом інших за структурою ПАР. Це рівняння зручніше записати у такому вигляді:

$$\rho (\ln C_{n+a} - \ln C_a) = \ln C_{n+a}^0 - \ln C_a^0.$$

Якщо прийняти один гомологічний ряд ПАР, у нашому випадку – натрієвих солей вищих жирних кислот нормальної будови за еталон і записати для нього, що

$$\ln C_{n+a}^0 - \ln C_a^0 = \alpha n,$$

то отримаємо рівняння

$$\ln C_{n+a} / \ln C_a = \rho \alpha n,$$

яке за формою і змістом відповідає рівнянню *Гаммета-Гафта*, що широко використовується у фізичній органічній хімії для порівняльної оцінки реакційної здатності органічних сполук залежно від їх хімічної будови. У нашому випадку йдеться про значно простіший, ніж хімічна реакція, фізичний процес асоціації молекул ПАР у міцели за рахунок однакових за природою гідрофобних взаємодій. Ми показали, що константа $\alpha = -0,260$ є характерною для ПАР будь-якої структури, а константа гідрофобності ρ вказує, наскільки даний гомологічний ряд ПАР за структурою відрізняється від еталона ($\rho = 1$). Добуток $\rho n = \text{ВМБ}$ за термодинамікою відповідає внутрішньо-молекулярному гідрофільно-ліпофільному балансові і є сталою величиною для кожної молекули ПАР. Застосування цього принципу лінійності вільних енергій для процесу міцелоутворення колоїдних ПАР мною запропоновано вперше. Помічників у мене тут не було.

Крім того, на прикладі гомологічного ряду дієстерів гідроксіетиламіноянтарної кислоти ми показали, що залежність мінімального поверхневого натягу (σ_{\min}), як і поверхневого натягу при ККМ ($\sigma_{\text{ККМ}}$) на межі поділу фаз водний розчин-повітря у стандартних умовах від числа атомів вуглецю в гідрофобних радикалах (n) проходить через екстремум і досягає мінімального значення (найбільша поверхнева активність) для гомологів з 12 та 14 метиленовими групами у радикалах (рис. 2).

Максимальну адсорбцію ПАР у поверхневому шарі водний розчин ПАР-повітря розраховували за рівнянням Ленгмюра ($\Gamma_c = \Gamma_{\max} kc / kc + 1$) і показали, що при критичній концентрації міцелоутворення вона досягає максимального значення, тобто: $\Gamma_{\max} = \Gamma_{\text{ККМ}}$, а поверхнева активність (g_k) при цьому прямо пропорційна $\Gamma_{\text{ККМ}}$ і обернено пропорційна ККМ: $g_k = RT \Gamma_{\max} / \text{ККМ}$.

Цим закономірностям підпорядковуються і поверхнево-активні водорозчинні полімери – поліелектроліти, найцікавішими з яких, на нашу думку, є амфотерні гребенеподібні поліелектроліти – поліамфоліти, які так само вперше були синтезовані нами. Для цього було досліджено кополімеризацію мале-

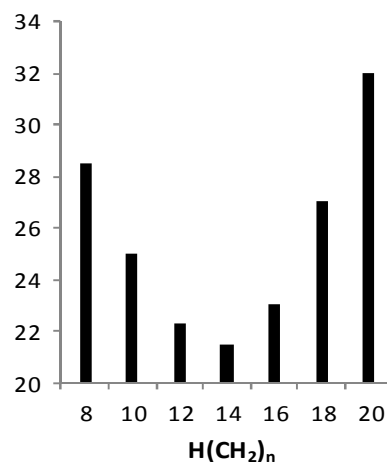
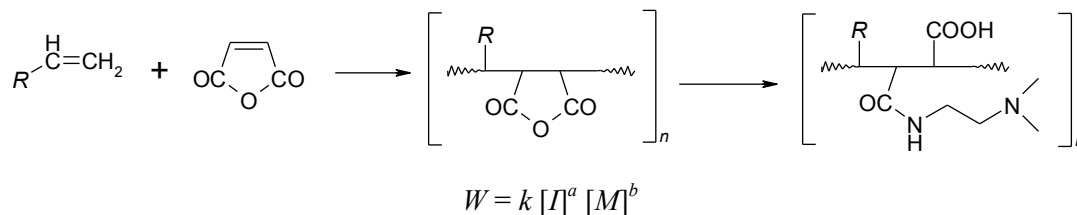


Рис. 2. Залежність поверхневого натягу від числа атомів вуглецю в радикалі

їнового ангідриду з вищими α -олефінами, головним чином олігомерами етилену $\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_x\text{CH}=\text{CH}_2$ з парним числом метиленових груп у радикалах (R), або для зручності: $R-\text{CH}=\text{CH}_2$ і подальшу модифікацію отриманих кополімерангідридів диметиламінопропіламіном ($\text{H}_2\text{NC}_3\text{H}_6\text{NMe}_2$), за схемою



На відміну від інших амфотерних поліелектролітів, наші поліамфоліти (ПАМ) і в ізоелектричному стані розчиняються у воді й через наявність бічних вуглеводневих радикалів (R), як і інші ПАР, адсорбуються на межі поділу фаз, знижуючи поверхневий натяг, а в об'ємі розчину утворюють асоціати – внутрішньомолекулярні міцели або подібно до природних поліпептидів – гідрофобні петлі, які складаються у відповідні спіралі. Кількість петель у спіралі (p) залежить від ступеня асоціації (m) мономерних ланок, що формують асоціат (гідрофобне утворення), та ступеня кополімеризації (n) макромолекули поліамфоліту:

$$p = n / m; \quad m = 4\pi l^2 \Gamma_{\max} N_A,$$

де l – довжина бічного вуглеводневого радикала (R), в *ангстремах*, Γ_{\max} – максимальна адсорбція молекул ПАР у поверхневому адсорбційному шарі на межі поділу водний розчин–повітря за Ленгмюром; N_A – число Авогадро.

Ми показали, що макромолекула поліамфоліту (ПАМ-4, $R = \text{C}_4\text{H}_9$, $n = 116$) у водних розчинах утворює 6 гідрофобних петель – внутрішньомолекулярних асоціатів. Макромолекула ПАМ-8 ($R = \text{C}_8\text{H}_{17}$, $n = 40$) утворює лише дві гідрофобні петлі, а для утворення гідрофобного асоціату потрібно дві макромолекули поліамфоліту з 12 атомами вуглецю в бічних радикалах (ПАМ-12, $n = 16$).

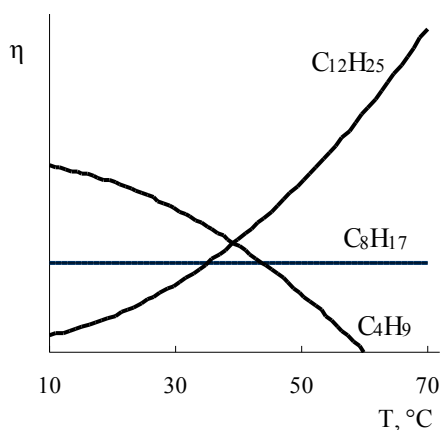


Рис. 3. Залежність в'язкості розчинів від температури

Ми показали, що процес підвищення в'язкості водних розчинів гідрофобних поліамфолітів (ПАМ-10 – ПАМ-16) при нагріванні описується експоненціальним рівнянням $\eta = \eta_0 \exp(-\Delta H/RT)$ ($r = 0,96-0,98$), протилежним відомому рівнянню Ейрінга–Ендрейта $\eta = \eta_0 \exp(\Delta H/RT)$, якому підпорядковується більшість полімерів як у водних, так і в органічних середовищах, а також у розплавах.

Така незвичайна поведінка гідрофобних поліамфолітів у водних розчинах зумовлена наявністю в макромолекулах цих сполук великих бічних вуглеводневих радикалів і протилежно заряджених функціональних гідрофільних груп.

За колоїдно-хімічними параметрами, кожна макромолекула поліамфоліту – це певна кількість (n) молекул ПАР, сполучених між собою міцними ковалентними зв'язками, але аналогічно процесу міцелування внаслідок гідрофобних взаємодій прагне перейти у термодинамічно найвигодніший для неї конформаційний стан – згорнутися (скрутитися) так, щоб захистити (заховати) від води (“поганий” розчинник) свої вуглеводневі радикали й перетворитись на нейтральну гідрофільну колоїдну частинку з гідрофобним ядром і гідрофільними групами на поверхні. Чим довші бічні радикали (R), тим компактнішу (меншу за розміром і більш впорядковану) колоїдну частинку (міцелу) утворює макромолекула. Зростання температури ще більше підвищує гідрофобні взаємодії, ще більше зменшує в об'ємі гідрофобні утворення і сприяє виходу на поверхню міцели більшої кількості протилежно заряджених гід-

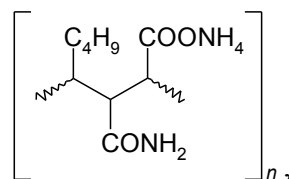
рофільних груп, зменшує їх гідратацію і тим самим переводить макромолекули в активний стан – надає їм здатності утворювати міжмолекулярні іонні зв'язки, ймовірність яких, згідно з Кемпбелом, пропорційна $e^{-\Delta H/RT}$. Водночас підвищення температури зумовлює високу ймовірність ($e^{\Delta S/R}$) взаємного зіткнення таких активованих макромолекул, щоб могли утворюватися уже міжмолекулярні іонні зв'язки. Здійснюється своєрідний іонний обмін: замість взаємної нейтралізації кислотних та основних груп на поверхні однієї макромолекули виникають термодинамічно вигідніші в даних умовах міжмолекулярні зв'язки, що й приводить до утворення просторової тримірної структури – гарячих драглив, тобто структуризації системи.

Ймовірність того, що макромолекули, які зіткнулися, матимуть достатню енергію і необхідну орієнтацію для утворення структури, пропорційна добутку $e^{-\Delta H/RT} e^{\Delta S/R}$.

Таким чином, на прикладі створених нами гребенеподібних поліамфолітів ми, ні – не ми (я тут помічників не мав), а я вперше показав, що, змінюючи лише довжину бічних вуглеводневих радикалів, тобто гідрофобність, можна створювати як поліамфоліти з верхньою критичною температурою змішування (ВКТЗ), в'язкість яких зменшується при нагріванні (звичайне явище), так і поліамфоліти (ПАМ-10 – ПАМ-14) з нижньою критичною температурою змішування (НКТЗ), в'язкість водних розчинів яких збільшується при нагріванні. Аномальна поведінка таких гідрофобних поліамфолітів у водних розчинах підтверджена даними кондуктометричних та рентгенівських досліджень і в певному наближенні нагадує поведінку натуральних пептидів.

Добре відомо, що з підвищенням температури кров згущується, і часто для зняття небезпеки летальності організм ззовні охолоджують льодом, щоб зменшити густину крові, зробити її рідшою, менш в'язкою... Крім того, для зменшення в'язкості, для розрідження крові хворому часто вводять аспірин, на нашу думку, щоб нейтралізувати основні (заряджені позитивно) групи компонентів білка. Щось, може лише у дуже далекому наближенні, але значно ефективніше спостерігали й ми – після нейтралізації частини основних груп кислотою (також й аспірином) гідрофобні поліамфоліти втрачають здатність до підвищення в'язкості при нагріванні їхніх водних розчинів. Такий самий ефект виявляється і при нейтралізації кислотних груп поліамфолітів основами, тобто, щоби позбутися ефекту згущення водного розчину поліамфоліту при нагріванні, треба змістити стан рівноваги в будь-який бік від ізоелектричної точки. Якщо кров має амфотерні властивості, то добавкою аспірину (кислоти) й досягається ефект розрідження... Стабілізують процес підвищення в'язкості з температурою і добавки електролітів (хлоридів натрію, кальцію та ін.) – солі, надлишок яких також шкідливо впливає на артеріальний тиск та різні процеси живого організму. Цікаво, що на прикладі поліамфолітів спостерігаються й інші невласливі полімерам ефекти. З'ясувалося, що однотипні полімери з меншою молекулярною масою (ступенем полімеризації) мають вищу характеристичну в'язкість. Цей ефект також характерний для природних поліпептидів: після розрізання макромолекул білка тромбіном утворюються менші макромолекулярні фрагменти, але в'язкість розчинів останніх підвищується...

На основі цих даних ми не зробили якихось принципових висновків. Для цього не вистачило ні кваліфікації, ні часу... Зате у цій серії водорозчинних поліелектролітів було створено значно простіший продукт – “поліам”:

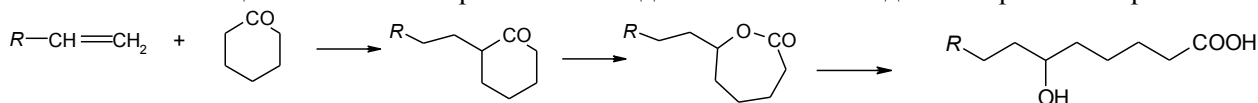


застосування якого у виробництві паперу дає змогу практично повністю виключити сульфат алюмінію і тим самим зробити це дуже брудне виробництво екологічно чистим. У Центральному інституті паперу (м. Пушкіно під Москвою) було показано, що наш “поліам” практично повністю вибирається із технологічної ванни (не забруднює стічних вод) і підвищує якість паперу. Новокуйбишевський дослідний завод в (Самарська обл., Росія) виготовив дослідну партію цього продукту і розробив план його промислових випробувань. Не збулося. Розпався СРСР і наш партнер, власне відповідальний за цю спільну роботу із Центрального інституту паперу по телефону мені сказав: “... а с вами, хохлами, я никаких дел иметь не хочу”... Чому він так? У нас з ним були тільки добрі дружні стосунки...

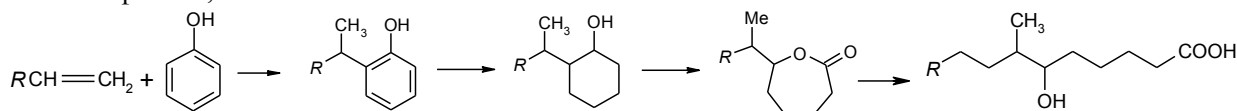
Та у нас проводили й інші, не менш цікаві роботи. Зокрема, дуже перспективними виявилися пошукові дослідження, спрямовані на синтез і створення вищих жирних гідроксикарбонових кислот, солі яких є ефективними згущувачами консистентних пластичних мастил...

Ми довели, що найцікавішими після 12-гідроксистеаринової кислоти, яка виробляється гідруванням

рицинової кислоти з рицинової олії, є 6-гідроксикарбонові кислоти, вперше отримані нами вільнорадикальним алкілуванням (за методом Гараша) циклогексанону вищими α -олефінами та наступним окисненням 2-алкілциклогексанонів органічними надкислотами за методом Байєра–Віллігера:



Замінивши циклогексанон на циклододеканон ми вперше отримали синтетичну 12-гідроксистеаринову кислоту. В міру подальшого розвитку досліджень було синтезовано і 7-метил-6-гідроксикарбонові кислоти. У цьому разі довелося виходити з продуктів ортоалкілування фенолу вищими α -олефінами, за схемою



Усі створені таким чином гідроксикарбонові кислоти виявилися ефективними загущувачами консистентних пластичних мастил. Дослідний зразок 6-гідроксистеаринової кислоти було виготовлено на Дрогобицькому дослідному заводі. Однак робота не була доведена до впровадження у виробництво головним чином через непорозуміння (я не можу ні зрозуміти, ні пояснити – чому)... У нас з новим керівником Сектору нафтохімії добрі стосунки не склалися... Було ліквідовано неструктурну лабораторію нафтохімічного синтезу, якою я завідував. Мене почали переводити з відділу у відділ (9 разів). Може, лише для того, щоб я не витримав і покинув Відділення нафтохімії...

Та мені дуже подобалася моя робота, я її сам створив і зовсім не хотілося все це покидати. Крім того, тоді мені, галичанину за походженням, небезпечно було зриватися з місця – всі такі, як я були на особливому обліку... Попередній керівник Сектору нафтохімії Дзантимир Миколайович Тменов мені розповів, що “тоді (1972 рік), коли за націоналізм із Сектору нафтохімії “скоротили” шістьох співробітників (трьох із нашого відділу), то я мав бути сьомим”. Та ніби “компромату на мене було малувато – я тільки завжди 22 травня ходив до пам’ятника Шевченку, але я був тоді єдиним старшим науковим співробітником у відділі і тому Тменов зміг мене відстояти”. Двоє зі скорочених мали уже надруковані докторські дисертації (Назарок, Скарченко). Жоден із них доктором не став, а замість того – хто 3, а хто всі 5 років ходив по Києву безробітним...

Дійшло до того, що в характеристиці, виданій для чергової переатестації на посаду старшого наукового співробітника, мені записали: “склонен к созданию конфликтных ситуаций”... Запротестували проти цього лише два члени партбюро – Лідія Петрівна Шаповалова та професор, доктор хімічних наук Борис Федорович Маличенко, а професор Онисим Олександрович Качан мовчки покинув те засідання. Зачекав у коридорі доки і я вийду і запропонував мені перейти у його відділ... Я подякував, але перейшов у відділ доктора Леоніда Михайловича Рєва, з яким про це домовився раніше. “Гаразд. Там Вам буде добре” – сказав Онисим Олександрович. “Трикутник” таку характеристику підписав... Проте навіть з такою негативною характеристикою академік-секретар Відділення хімії та хімічної технології Президії АН УРСР, академік НАН України Валерій Павлович Кухар мою переатестацію підтримав. А якби на його місці у той час академіком-секретарем був хтось інший, то напевне моя наукова кар’єра на цьому й завершилася...

Із відділу Л.М. Рєва мене також швидко перевели у відділ ПАР, яким почав завідувати кандидат технічних наук Олдржіх Людвікович Главаті. На цей раз мене перевели уже ніби й на підвищення – як завідувача неструктурної лабораторії хімії органічних поліелектролітів, створеної спеціально для мене. Та при нагоді я попросився у відділ хімізації нафтової та газової промисловості, яким завідував Мойсей Шейлікович Кендіс.

За планом вченої ради Відділення я мав захистити докторську дисертацію до 1980 р., а завершеною вона була уже у 1977 р., але вдалося це зробити лише у січні 1992 р., після того, як Відділення нафтохімії ввійшло у структуру Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, який очолив академік В.П. Кухар.

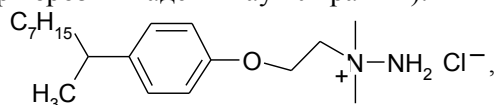
Втративши надію, я перестав і думати про дисертацію. Робив те, що мені було цікаво, те, що міг, і те, що було потрібно. З моєю участю було організовано промислове виробництво інгібіторів корозії типу “Нафтохім” на Дрогобицькому нафтопереробному заводі. У Росії за мою ініціативою було створено виробництво серії інгібіторів корозії типу “Тюмень” та “Інканур”. Деякі з них і вироблялися, і використовувалися у промислових умовах. За цикл робіт цього напрямку Миннефтепром СРСР для захисту докторської дисертації видав мені документ про те, що “результаты этих работ позволили СССР

сократить закупки по импорту реагентов на сумму в 25 миллионов долларов в год”. Найбільше пишася, може, й найпростішою за хімією роботою, внаслідок якої в Калуському концерні “Хлорвініл” за мою ініціативою й за безпосередньої участі на всіх стадіях було організовано промислове виробництво амініотрилу ЦЕДА: $\text{NC-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-CN}$ як сировини для виробництва інгібітора корозії “Нафтохім-3” у Дрогобичі. Робота починалася з хімічної формули, написаної мною на папері, і пройшла шлях від розробки технологічного регламенту, проекту, копання канав для фундаменту, будівництва та серійного випуску продукції на цій новій автономній (під відкритим небом) триповерховій установці з двома реакторами по 25 м^3 кожен. Дуже багато уваги приділяв цій роботі Мойсей Шейлікович Кендіс, у відділі якого я найбільш успішно працював провідним науковим співробітником... Та сталося. СРСР розвалився. Мойсей Шейлікович назавжди виїхав до Америки... і десь через рік там помер. Нам не вдалося здійснити його мрію – реалізувати наші розробки і на світовому ринку... А здавалося, що він лише з такою метою й перебирався до США...

А в Україні почалася розруха. Ніби є Українська незалежна держава, але нема грошей... На роботі перестали виплачувати заробітну плату, працівників відправляють у безоплатну відпустку... Та мені ніби й тут усміхнулася доля. За конкурсом на мій проект на розробку технології знешкодження (утилізації) рідкого ракетного пального (гептилу) Міністерство оборони виділило деякі кошти...

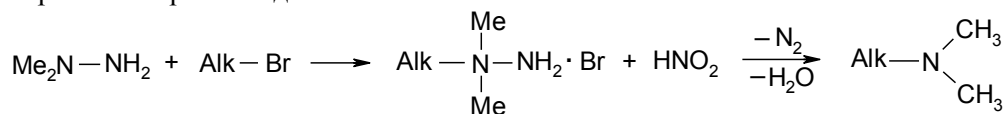
У світі на той час не було технології знешкодження, власне, хімічної переробки цієї надзвичайно і токсичної, і канцерогенної речовини, бо ядерні держави ще не роззброювалися. Україна першою взяла на себе таке зобов’язання, отримавши від ядерних держав “меморандум” про гарантії воєнної безпеки. Як ми тепер бачимо – лише нічого не вартий папірець, а один із тих гарантів і наш “стратегічний партнер” уже окупував Український Крим і вже більш як півроку веде жорстоку війну на Донбасі, власне, на повне знищення Української держави... – ніби з метою “защиты русскоязычного населения” вбиває цих російськомовних... Інших на Донбасі не було і в той час, коли я працював у Рубіжному...

Хімію несиметричного диметилгідрозину (НДМГ, “гептилу”) я уже трошки знав, бо колись ми використовували його як сировину для синтезу інгібіторів корозії. Зокрема, із нього ми створили інгібітор корозії “Інканур” (“Інгібітор корозії Академії наук України”):

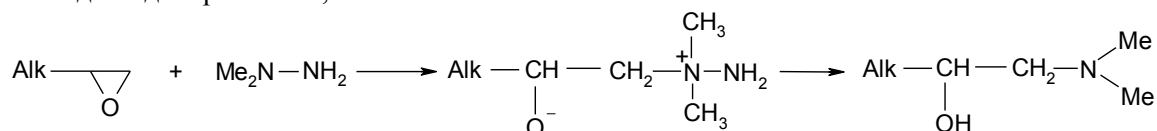


що виготовлявся у м. Дзержинськ Горьківської обл. в Росії і застосовувався на нафтопромислах *Нефтьоганська*.

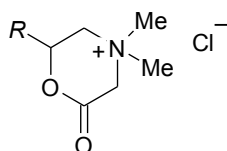
Та, щоб вирішити проблему утилізації НДМГ необхідно було вивчити властивості цієї речовини детальніше. Уже попередні дослідження показали, що найактивнішим реакційним центром у молекулі НДМГ є третинний атом азоту, а вільну аміногрупу за реакційною здатністю можна прирівняти до звичайної метильної групи. Власне, то вже було виявлено у синтезі інкануру, де ми НДМГ алкілювали ізонілфеніл- β -хлоретилловим етером. Цікаво, як ми вперше показали, що отримані таким чином N-алкіл-N,N-диметил-N-аміноіміни та їхні солі можуть бути використані як ефективні прекурсорні в органічному синтезі. Так, ми довели, що діазотуванням із четвертинних солей амонійімінів практично кількісно утворюються третинні диметилалкіламіни:



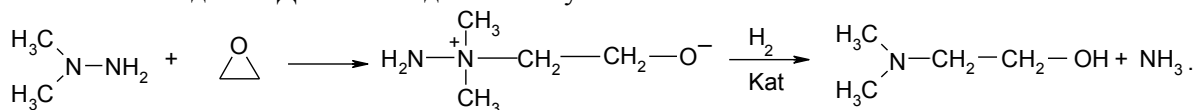
З’ясувалося, що четвертинні амонійіміни практично з кількісним виходом утворюються при взаємодії НДМГ з оксидами алкенів, після діазотуванням яких, може, й найпростішим способом, утворюються відповідні третинні 1,2-аміноалканолі:



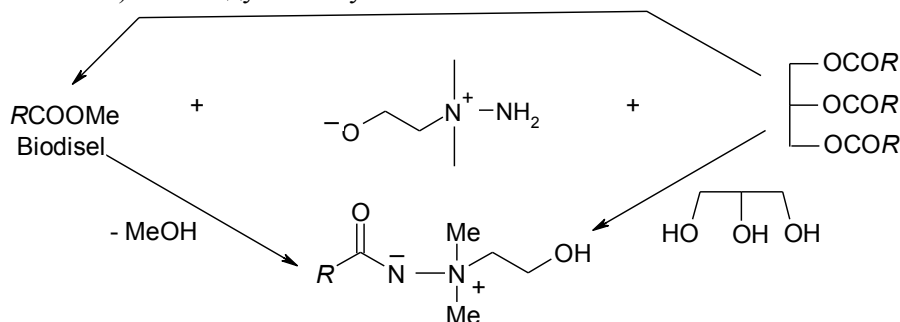
Взаємодією аміноалканолів з естерами монохлороцтової кислоти ми отримали дуже цікаві гетероциклічні сполуки:



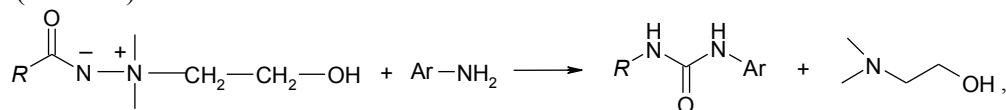
Якщо виходити з найдоступнішого оксиду етилену, то внаслідок цієї реакції утворюється диметиламіноетанол: $\text{Me}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$, який широко застосовують у фармацевтичній хімії (виробництво холіну та його похідних). Та, очевидно, найперспективніше було б і отримувати диметиламіноетанол, і таким чином знешкоджувати гептил простим каталітичним гідруванням гідроксіетиламонійіміну, отриманого взаємодією НДМГ з оксидом етилену:



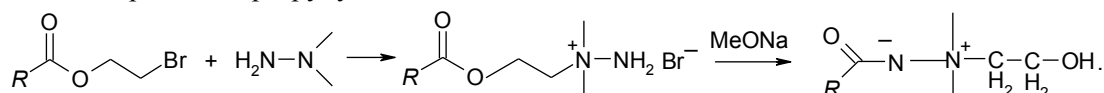
Технологію такого процесу можна було б реалізувати на мобільному заводі фірми “Thiokol” – переговори про це ми вели з одним із її комерційних директорів, Ігорем Ужинським. За технологією “Thiokol” проблема утилізації НДМГ вирішується не повністю, бо НДМГ гідрують до диметиламіну, який є вихідною речовиною для виробництва того ж НДМГ. Та проблема знешкодження гептилу в Україні відпала. НДМГ продали Росії і тому непотрібною виявилася і розроблена нами технологія його знешкодження та виробництва на основі НДМГ нових ПАР амонійімінного типу із натуральних тригліцеридів (ріпакова олія) та оксиду етилену за схемою:



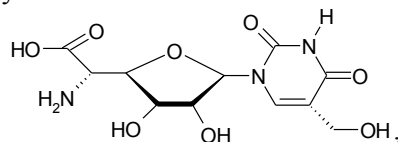
Варто підкреслити, що в процесі розробки способів знешкодження гептилу ми відкрили такі нові реакції, як отримання третинних амінів діазотуванням (наведено вище), синтез дизаміщених алкіларилкарбамідів (сечовин):



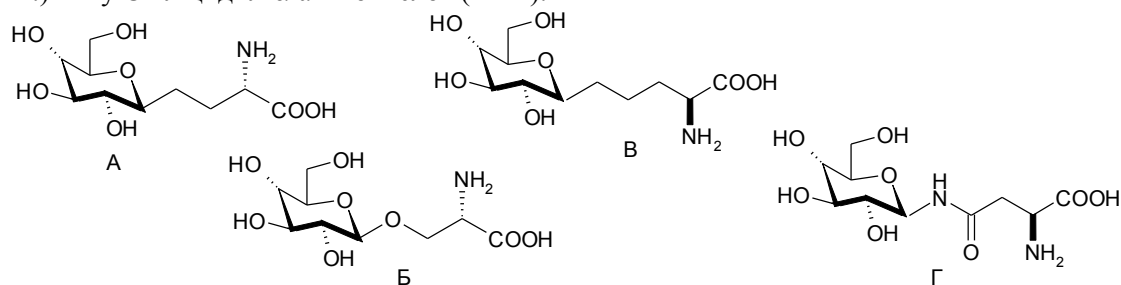
а також невідоме раніше перегрупування:



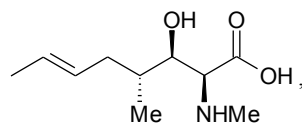
На цьому моя активна експериментальна діяльність в органічній хімії закінчилася. З 2005 р. за дорученням директора ІНФОРУ НАН України, академіка В.П. Кухаря я перейшов на “літературну роботу”. Почав писати оглядові статті, присвячені синтезу непротеїногенних амінокислот, найцікавішими із яких є “ ω -гетерилзаміщені α -амінокислоти” (Танчук Ю.В., Кухар В.П. Журн. орг. та фарм. хімії. – 2006. – 4, вип. 1(13). – С. 3–27.) типу амінокислоти



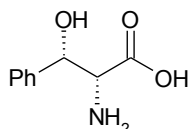
яка входить у структуру поліоксінів; “Похідні оксазолідину у синтезі С-гетерил- та С-гліцидил-амінокислот” (Танчук Ю.В., Кухар В.П., Танчук В.Ю. Журн. орг. та фарм. хімії. – 2007. – 5, вип. 1(18). – С. 3–24.) типу С-гліцидил- α -амінокислот (В і Г):



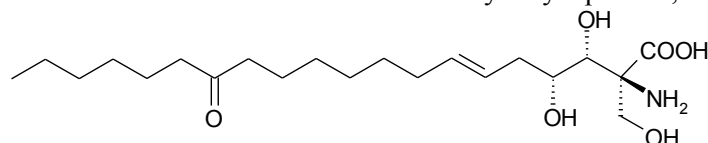
які є С-ізостерами галактозил-О-серину (А) та галактозиласпарагіну (Г); “β-Гідрокси-α-амінокислоти. Асиметричний синтез”, I, II (Кухар В.П., Танчук Ю.В. Журн. орг. та фарм. хімії. – 2010. – 8, вип. 2 (30). та Кухар В.П., Танчук Ю.В. Журн. орг. та фарм. хімії. – 2010. – 8, вип. 4 (32). – С. 21–39) типу 1,4-(2'-бутеніл)-4-метил-N-метил-L-треоніну:



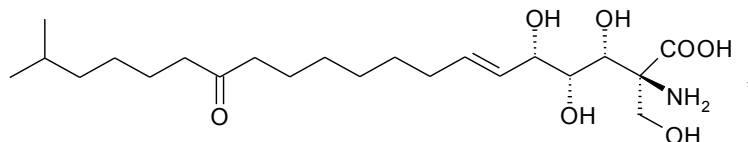
що входить у структуру циклоспорину, та багатьох інших природних антибіотиків (Cyclosporin A, Calipeltin A, Rapamamide A), як, наприклад, (2R,3S)-β-гідроксифенілаланін:



До β-гідрокси-α-амінокислот також належать такі сильні імуносуперсанти, як Мугіосін

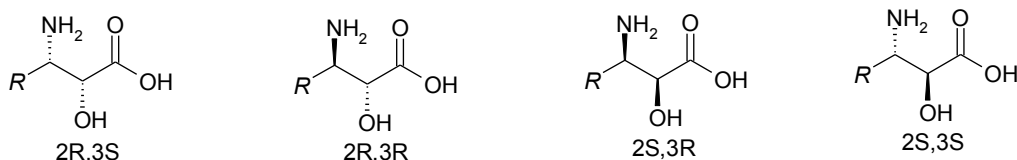


та Sphingofungin E:



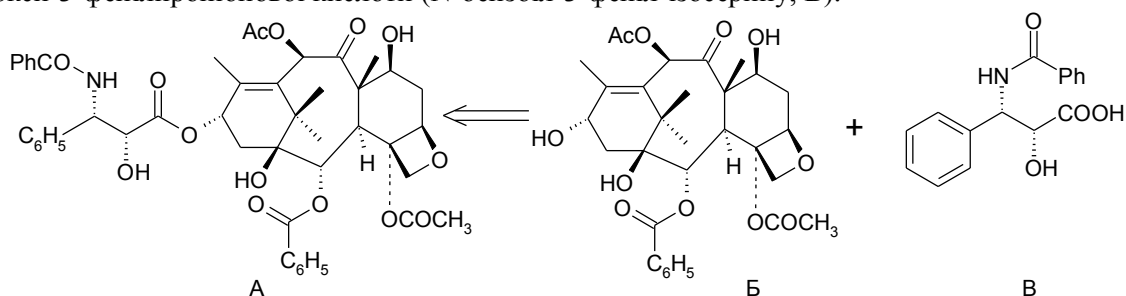
повний синтез яких здійснений японськими хіміками. Ці складні роботи також розглянуто в нашому огляді.

Навпаки, гідроксіамінокислоти, гідроксильна та аміногрупи, в молекулах яких знаходяться відповідно в α- та β-положеннях по відношенню до карбоксильної групи, як фармакофори входять у структуру бестатину, амастатину, фебестину, мікрогеніну й таких синтетичних інгібіторів амінопептилаз, як HIV KNI-227, KNI-272 та багатьох інших природних і синтетичних біологічно важливих речовин, лікувальних засобів. Однак лише відкриття паклітакселу (таксолу) стало найвагомим стимулом для інтенсивного розвитку хімії цих α-гідрокси-β-амінокислот:

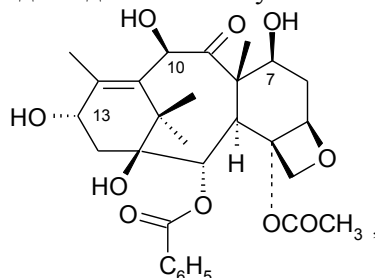


Таксол було виділено з кори тихоокеанського тису *Taxus brevifolia*, але, незважаючи на його лікувальні властивості щодо всіх видів злоякісних захворювань та ракових метастазів як у чутливому, так і в резистентному станах, цей терпеноїд тривалий час не знаходив широкого клінічного застосування головним чином через низький (40–160 мг/кг) вміст його у корі дерева та складну технологію виділення з цієї природної повільно відновлюваної сировини – після обдирання кори дерево гине. Тому назріла потреба пошуку як нових джерел, так і способів отримання цієї вкрай важливої речовини.

Ретросинтез і всебічні хімічні та інструментальні дослідження показали, що таксол (А) є моноестером поліфункціонального дитерпеноїдного поліолу – 10-ацетилбакатину III (Б) та (2R,3S)-3N-бензоїл-2-гідрокси-3-фенілпропіонової кислоти (N-бензоїл-3-феніл-ізосерину, В):



Ці дані значною мірою розчарували дослідників, бо, якщо досить просту амінокислотну компоненту – (2R,3S)-N-бензоїл-3-фенілзосерин можна синтезувати, то такий складний за структурою та стереохімією терпеноїдний алкоголь, як 10-ацетоксибакатин III отримати синтетичним способом дуже не просто. Однак дослідникам пощастило. У 1988 р. Denis та співробітники повідомили, що в листках (голках) європейського тису *Taxus baccata* міститься терпеноїдний алкоголь 10-деацетилбакатин, який за структурою та стереохімією цілком відповідає основному компоненту таксолу:



причому цього алкоголю в листках європейського тису значно більше – до 2 г/кг і листки є відновлюваною сировиною. З тих пір й почався інтенсивний розвиток хімії як гомологів, так і похідних таксолу і, звісно, різних аналогів (2R,3S)-N-бензоїл-3-фенілзосерину. Цікаво те, що синтез амінокислотних складових таксолу розвивався практично одночасно з розробкою в цілому таксолів. Нині їх відомо багато.

Тобто таким чином була створена окрема хімія таксоїдів. Коротко ми проаналізували цей матеріал в огляді “Асиметричний і каталітичний синтез α -гідрокси- β -амінокислот” (Танчук Ю.В., Кухар В.П., *Катализ и нефтехимия*, 2011, (19), 1–47). Звісно, що ні біологічних, ні медичних аспектів цієї проблеми ми не торкались.

Власне, набравшись досвіду на аналізі цього великого матеріалу з синтезу непротеїногенних амінокислот, я дійшов висновку, що звичайною, класичною органічною хімією у стінах академічних наукових закладів займатися вже не варто. Найкращі синтетичні барвники і полімерні матеріали та ін. уже створено й тому найперспективнішим напрямом подальшого розвитку органічної хімії є асиметричний синтез, який дає змогу створювати нові, часто аналогічні природним речовини з добрими біологічно-активними та лікувальними властивостями. Тому я вважаю, що хіміки-органіки на даному етапі та в майбутньому мають у своїх дослідженнях, якої б вони галузі органічної хімії не стосувалися, замінювати, наприклад, традиційні ароматичні циклічні системи – бензол, толуол та інші на аналогічні циклічні системи природного походження, зокрема на моноцукри... У всіх випадках і лікарські засоби, і високомолекулярні сполуки були б значно менш шкідливими за аналогічні продукти на основі ароматичних вуглеводнів нафтового чи вугільного походження. Такі роздуми привели мене до того, щоб написати спеціальну статтю – “Цукри, жири та їх похідні як реагенти для органічного синтезу” (*Катализ и нефтехимия*, 2008, (16), 27 – 37).

Що ще хотів зробити і не зробив? Багато! Шкодою, що обставини змусили мене закинути хімію індигоїдних барвників. У хімії та колоїдній хімії поліамфолітів зробив лише перший крок... Хотів написати статтю, а може, й книгу, бо матеріалу з хімії аміноцукрів дуже багато. Для цього уже ознайомився з проблемою. Освоїв комп’ютер, дуже “підігнав” свою англійську мову та, найголовніше, навчився орієнтуватися у хімічній асиметрії... Не вдалось, вийшов на пенсію. Не вдалось створити і нову галузь – колоїдну органічну хімію..., як, наприклад, фізична органічна хімія...

Як було написано на персні царя Соломона – “Все минає”... Такого великого *невдахи*, схильного й до “*создания конфликтных ситуаций*», хіміка середньої руки Юлія Танчука уже немає. Є престарілий пенсіонер. Є п’ять дипломів, 303 наукові статті, є 71 авторське свідоцтво і два уже українські патенти... Працювали колись чотири промислових виробництва – два в Росії, і два в Україні... З великою вдячністю згадую академіка АН УРСР Федора Даниловича Овчаренка, який підтримав мене при розробці, я сказав би, термодинамічних основ процесу міцелоутворення у водних розчинах колоїдних ПАР. Він посприяв опублікуванню в “*Колоїдному журналі*” моїх перших семи статей, присвячених цьому питанню... Власне, я завжди робив тільки те, що хотів, і вважаю це найбільшим щастям для дослідника...

Доктор хімічних наук, професор Юлій Танчук

Надійшла до редакції 17.10.2014 р.