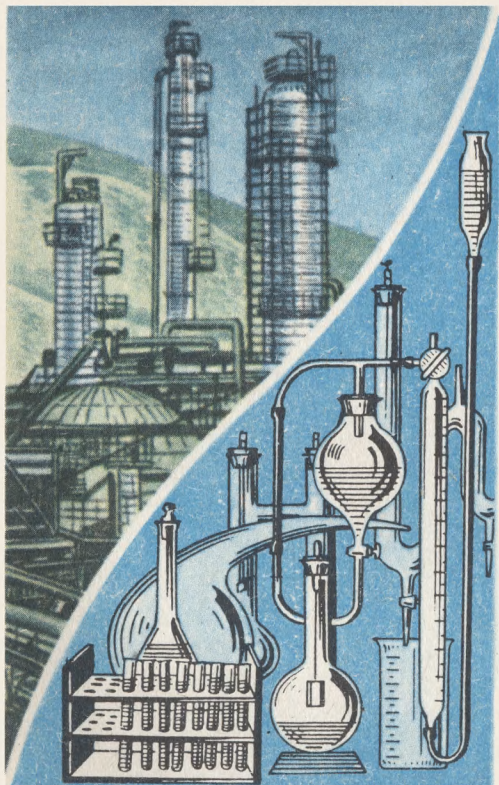
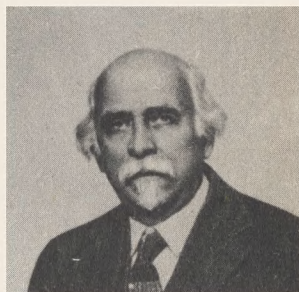


Люди
науки

М.М. АНДРУСЕВ

А.М. ТАБЕР

Н.Д. ЗЕЛИНСКИЙ



Люди
науки

М.М. АНДРУСЕВ
А.М. ТАБЕР

Н.Д. ЗЕЛИНСКИЙ

КНИГА ДЛЯ УЧАЩИХСЯ

МОСКВА
«ПРОСВЕЩЕНИЕ»
1984

ББК 24.2
А66

Рецензенты:

доктор химических наук Н. А. Фигуровский,
учитель химии школы № 830 Москвы А. А. Лазаренко.

Андрусев М. М., Табер А. М.
А66 Н. Д. Зелинский: Кн. для учащихся. — М.: Просвещение, 1984. — 80 с., ил. — (Люди науки).

Книга посвящена советскому ученому Н. Д. Зелинскому, создателю самой крупной в СССР школы химиков-органиков. Авторы в увлекательной форме рассказывают в ней об ученом-патриоте, высоко поднимавшем престиж отечественной науки в области органической химии. В книге приводятся интересные биографические сведения, освещаются важнейшие труды ученого, в основном связанные с химией нефти и органическим синтезом.

А $\frac{4306021400-524}{103(03)-84}$ 247—84

ББК 24.2
547

© Издательство «Просвещение», 1984 г.

В этой книге рассказывается о крупнейшем советском ученом Николае Дмитриевиче Зелинском, чья деятельность началась в последней четверти XIX в. Вот уже более 30 лет этого ученого нет среди нас. Но чем дальше от нас уходит то время, когда жил и творил Н. Д. Зелинский, тем яснее становится его выдающаяся роль в развитии советской химической науки и промышленности.

Есть личности, которые олицетворяют собой динамику развития общества и определяют поступательное движение общественной жизни на многие годы. Право стать личностью приобретается не в попытках быть выше и значительнее окружающих, а умением, будучи в гуще событий повседневной жизни, увлечь за собой других, дать творческий импульс желанию поиска нового, более совершенного. В судьбе таких людей преломились и радостные, и тяжелые периоды жизни общества. Уходящие годы не отдаляют их имена, а, наоборот, заставляют с большим вниманием всматриваться в историю их жизни, сверяя свои дела и поступки со свершениями этих людей. К их числу относится Николай Дмитриевич Зелинский.

Начав жизненный путь как типичный представитель университетской науки, Н. Д. Зелинский стал одним из первых отечественных ученых, посвятивших свой труд социалистической Отчизне. Безграничной была сфера научных интересов Николая Дмитриевича. Химия нефти и аминокислот, практическое применение теоретических представлений о катализе и проблема происхождения нефти, синтетический каучук и создание угольного противогаса, реакции при сверхвысоких давлениях и при ультрафиолетовом излучении — вот далеко не полный перечень вопросов, занимавших ученого в течение его долгой жизни. И это был не поверхностный интерес увлеченного дилетанта, а основательный подход профессионала, оставившего глубокий след в той области, в которой он работал.

Н. Д. Зелинский был современником и соратником Д. И. Менделеева, К. А. Тимирязева, Н. А. Умова, И. М. Сеченова и В. И. Вернадского. С его именем связаны наиболее интересные страницы истории Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова и отечественной Академии наук.

Яркая личность талантливого ученого всегда привлекала к себе студентов и молодых научных работников. Большинство из них под благотворным влиянием Н. Д. Зелинского стали известными учеными, руководителями крупных коллективов исследователей. Ученики Н. Д. Зелинского стали основоположниками многих новых направлений в органической и физической химии.

Приступая к написанию настоящей книги, авторы испытывали определенную трудность. Сложно писать о жизни и деятельности человека, о котором уже многое известно. И это вызвано не боязнью повториться (в работе, имеющей биографический характер, это неизбежно), а наличием обилия того фактического материала, который должен стать предметом внимания молодых читателей. Главная задача книги — показать становление ученого, отразить его успехи и неудачи, поиски и свершения. Конечной целью их является познание истины и право осознать полезность стране и причастность к ее делам. Поэтому в настоящей книге авторы в ряде случаев отступают от хронологии событий, взяв за критерий оценки прожитых лет ученого не время, а его деятельность.

Велики достижения советской науки и техники за последние десятилетия. Мысль ученых и руки рабочих подняли в космос сотни спутников, орбитальные станции и космические корабли. Страну пересекли с востока на запад гигантские нефте- и газопроводы, появились агропромышленные комплексы, гиганты химической и нефтехимической промышленности. Все это создано трудом советских людей. Но когда мы говорим о наших выдающихся достижениях, то никогда не забываем ученых, которые стояли у истоков советской науки. Одним из первых в ряду советских ученых, прославивших нашу науку, стоит замечательный ученый, патриот Николай Дмитриевич Зелинский.

Химия часто одаряла меня величайшими наслаждениями познания еще не разведанных тайн природы. Она дала мне возможность послужить людям... Я уверен, что ни один из тех, кто заинтересуется химией, не пожалеет о том, что выберет эту науку в качестве своей специальности.

*Н. Д. Зелинский*¹

НАЧАЛО ПУТИ

Николай Дмитриевич Зелинский родился 6 февраля 1861 г. в уездном городе Тирасполе Херсонской губернии. Родители мальчика рано умерли от туберкулеза (отец — в 1863 г., мать — в 1865 г.), и Николай остался на попечении бабушки Марии Петровны Васильевой. Его первые вкусы, взгляды, а также душевные качества формировались под благотворным влиянием этой замечательной русской женщины. Подобно тому как мать Д. И. Менделеева сыграла исключительную роль в воспитании гениального ученого, так и бабушка Н. Д. Зелинского во многих отношениях способствовала развитию его таланта, высокой нравственности, гуманизма, материалистического мировоззрения.

Мария Петровна очень боялась, что мальчик унаследует болезнь родителей, и поэтому по совету врачей старалась его закалять. Он рано научился плавать, грести, ездить верхом. Лето они часто проводили в деревне Васильевка под Тирасполем.

Получив начальное образование дома, Николай три года учился в Тираспольском уездном училище. Весной 1872 г. он окончил училище. Нужно было думать о дальнейшем образовании, но в Тирасполе своей гимназии не было. Из учебных заведений южных городов славилась гимназия в Одессе. Сюда и поступил учиться Николай. Гимназия эта была привилегированным учебным заведением. Здесь ученики получали общее образование, необходимое для поступления в университет. Согласно введенному в 70-х годах уставу в гимназии основное значение придавалось обучению латинскому и древнегреческому языкам. Естественным наукам уделялось мало внимания.

¹ См.: Зелинский Н. Д. Из обращения к молодежи. М., 1941.

Химию гимназисты проходили только как один из разделов физики.

В старших классах появился новый предмет — естественная история. В связи с изучением этого предмета у многих гимназистов появился интерес к естественным наукам. Среди них был и Николай Зелинский.

Николай Зелинский подолгу засиживался в физическом кабинете, ставя увлекательные опыты, Учитель естественной истории как-то упомянул, что в этом кабинете около 20 лет тому назад работал известный химик Д. И. Менделеев. Н. Д. Зелинского поразил рассказ учителя о том, что, пользуясь несложными школьными приборами, ученый провел серьезное научное исследование по «удельным объемам».

Важным моментом в выборе жизненного пути было для будущего химика посещение лекций знаменитого русского физиолога И. М. Сеченова, которые тот читал в большой химической аудитории университета. На первую лекцию «О кровообращении в организме человека» Н. Д. Зелинский пришел вместе с бабушкой. Впоследствии он писал о том огромном впечатлении, которое на него произвела совершенно новая область знаний, открывших понимание закономерностей живой природы, человеческого организма. «Ряд лекций, которые мне удалось послушать, — вспоминал Н. Д. Зелинский, — оставил во мне неизгладимый след и послужил основанием к тому, что я твердо остановил свой выбор на естественных науках»¹. Спустя два десятилетия, уже в стенах Московского университета, Н. Д. Зелинского и И. М. Сеченова связала крепкая дружба.

В 1880 г. Николай Зелинский заканчивает гимназию и поступает на естественное отделение физико-математического факультета Новороссийского (ныне Одесского) университета. Это высшее учебное заведение славилось своими демократическими традициями. В его стенах работали крупнейшие русские ученые: И. М. Сеченов, И. И. Мечников, Н. Н. Соколов, В. В. Марковников, П. Г. Меликишвили, А. О. Ковалевский и др.

Став студентом, Н. Д. Зелинский оказывается в гуще студенческих волнений. Весной 1881 г. бывший студент Новороссийского университета Андрей Желябов организовал покушение на царя Александра II. По отношению к студентам университета сразу же были предприняты репрессивные меры. Их арестовывали по всякому ничтожному поводу, исключали из университета, высылали из Одессы или сажали в тюрьмы. В знак протеста против произвола царских властей два прогрессивных профессора И. И. Мечников и А. С. Постников по-

¹ См.: Зелинский Н. Д. Избранные труды. М., 1968, с. 579.

дали прошение ректору об отставке. Оно было тут же удовлетворено. Тогда студенты устроили демонстрацию протеста против отставки любимых профессоров. Н. Д. Зелинский вместе с двумя своими товарищами передал ректору студенческую петицию с резким протестом против произвола. Петиция осталась без ответа, а трем делегатам пригрозили исключением из университета. Однако ученый совет решил не углублять инцидент, и все подписавшие петицию были допущены к занятиям.

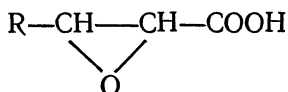
Из всех предметов, которыми на первом курсе занимался Н. Д. Зелинский, больше всего его заинтересовала химия. Кафедра химии была основана известным русским ученым Н. Н. Соколовым. В годы учебы Н. Д. Зелинского на кафедре продолжали работать Н. Н. Соколов и А. А. Вериги, а кроме них, выдвинулась новая плеяда молодых талантливых химиков: П. Г. Меликишвили, Е. Ф. Клименко, В. М. Петриашвили и С. М. Танатар. Все они были преданы науке и свою любовь к химии старались передать студентам.

Преподавание на естественном отделении было поставлено так, что все студенты обязаны были пройти качественный и количественный анализ. Другие химические дисциплины изучали только те студенты, которые решили специализироваться в области химии. Позднее Н. Д. Зелинский вспоминал, что качественный анализ довольно обстоятельно и серьезно был изложен в замечательном пособии Н. А. Меншуткина. Лаборатория по качественному анализу помещалась в большом, хорошо оборудованном зале. Занятия со студентами проводил П. Г. Меликишвили, в котором Н. Д. Зелинский видел своего старшего друга. Он же читал лекции по органической химии, уделяя большое внимание теории химического строения А. М. Бутлерова.

В 1883 г. в Одессе состоялся VII съезд русских естествоиспытателей и врачей — важнейший научный форум того времени. Среди делегатов съезда находился А. М. Бутлеров. Н. Д. Зелинский присутствовал на съезде как делегат от студентов. Значительное место в работе съезда заняли доклады одесских химиков. А. М. Бутлеров дал высокую оценку их работам с точки зрения новейших достижений органической химии. Выступление А. М. Бутлерова произвело на Н. Д. Зелинского неизгладимое впечатление. Через много лет по поводу награждения его большой премией им. А. М. Бутлерова в 1924 г. он писал профессору В. Е. Тищенко: «Не имея счастья быть непосредственным учеником Бутлерова, считаю себя духовно с ним связанным. Вспоминаю и то мое настроение и внимание, с которым я слушал, будучи студентом третьего курса, доклады Александра Михайловича на съезде естествоиспытателей в Одессе в 1883 г. и как был рад тому случаю, когда Александр Михайлович обратился ко мне с просьбой

прогуляться с ним по городу и указать, где почта и телеграф»¹.

После съезда на кафедре химии царило радостное воодушевление. Строились планы новых, еще более интересных исследований. Н. Д. Зелинский не мог остаться в стороне от этой кипучей деятельности. Он попросил П. Г. Меликишвили включить его в исследовательскую группу, чтобы самостоятельно выполнить синтез. Незадолго до этого П. Г. Меликишвили открыл новый класс органических соединений — так называемых «глицеридных кислот», сочетающих в своей молекуле карбоксильную и α-оксидную функциональные группы:



Ученый разработал пути синтеза этих соединений, описал их химические свойства. В плане этих работ и провел свое исследование Н. Д. Зелинский. Он синтезировал α-метиламино-β-оксимасляную кислоту $\text{CH}_3-\text{CHON}-\text{CH}-\text{NH}-\text{CH}_3$, исполь-



зовав в качестве исходных веществ β-метилглицеридную кислоту $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH}$ и метиламин CH_3-NH_2 . В мае



1884 г. работа были опубликована в «Журнале Русского физико-химического общества». В этом же году Н. Д. Зелинский получил диплом об окончании университета и был оставлен работать при кафедре химии.

По существовавшей тогда традиции молодые русские ученые обязательно проходили стажировку в передовых западноевропейских лабораториях. Н. Д. Зелинского также командировали в качестве факультетского стипендиата в Германию. Учитывая направление научных работ в Новороссийском университете, для стажировки были выбраны лаборатории И. Вислиценуса в Лейпциге и В. Мейера в Геттингене, где уделялось большое внимание вопросам теоретической органической химии.

В лаборатории И. Вислиценуса Н. Д. Зелинский провел один семестр. Здесь он выполнил экспериментальную работу с использованием натриймалонового эфира. В дальнейшем ученый неоднократно применял в синтезах разработанную им методику.

У В. Мейера в Геттингене Н. Д. Зелинский работал гораздо дольше. В. Мейер в это время находился в расцвете своих

¹ См.: Козлов В. В. Очерки истории химических обществ СССР. М., 1958, с. 148.

творческих сил. Незадолго до приезда Н. Д. Зелинского

В. Мейер открыл тиофен $\begin{array}{c} \text{HC}=\text{CH} \\ | \\ \text{HC}=\text{CH} \end{array} \text{S}$, охарактеризовал его

химические свойства и изучил пути получения. Н. Д. Зелинский позднее писал, что в 1886 г., когда он работал у В. Мейера, в лаборатории велась интенсивная и увлекательная работа по выяснению строения тиофена, столь родственного бензолу по своему химическому характеру. В. Мейер предложил Н. Д. Зелинскому принять участие в работах по синтезу производных тиофена. Эти исследования впоследствии стали частью его диссертационной работы.

В 1888 г. молодой ученый вернулся в Одессу. После сдачи магистерского экзамена он был зачислен приват-доцентом в университет и начал вести курс общей химии для студентов математического отделения физико-математического факультета. С 1890 г. он читает для старшекурсников избранные главы органической химии. Одновременно Н. Д. Зелинский ведет большую научную работу. В исследовательскую деятельность он вовлекает способных студентов, ставших его верными учениками и помощниками. Под руководством Н. Д. Зелинского свои первые работы сделали А. М. Безредка, А. А. Бычихин, С. Г. Крапивин и другие студенты, ставшие впоследствии известными учеными.

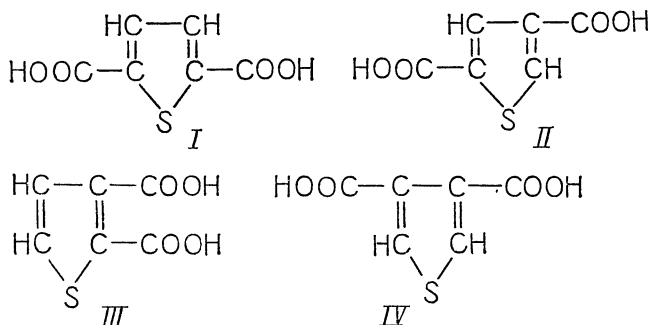
Н. Д. Зелинский в этот период продолжает исследования, начатые в лаборатории В. Мейера. Одна за другой выходят в свет статьи ученого о производных тиофена. В 1889 г. он представляет к защите магистерскую диссертацию «К вопросу об изомерии в тиофеновом ряду». В ней получили дальнейшее развитие теоретические представления органической химии.

Теория химического строения А. М. Бутлерова существовала уже четверть века. В руках химиков она явилась могучим оружием, помогающим отыскивать новые пути синтеза органических соединений, предсказывать существование новых, еще не открытых соединений и даже целых классов органических веществ.

Одним из основных положений теории А. М. Бутлерова является представление об изомерии — явлении, при котором вещества, имеющие одинаковый состав, но различное строение молекул, отличаются друг от друга по своим химическим и физическим свойствам. Как известно, новые представления не сразу завоевывали всеобщее признание, и в свое время А. М. Бутлерову, чтобы доказать их справедливость, пришлось синтезировать все бутиловые спирты — изомеры, имеющие состав $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$.

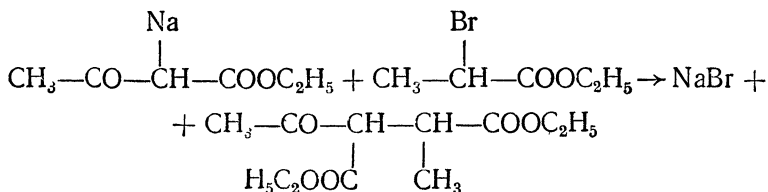
Н. Д. Зелинский, как и другие химики, широко использовал в своей работе теоретические представления А. М. Бутле-

рова, правильность которых не вызывала у него сомнений. Тем более велико было его изумление, когда он ближе ознакомился с соединениями ряда тиофена. Получалось, что для этого класса веществ, в частности для дикарбоновых кислот тиофена, положение теории А. М. Бутлерова об изомерии не выполняется. Согласно теории должны существовать четыре структуры:

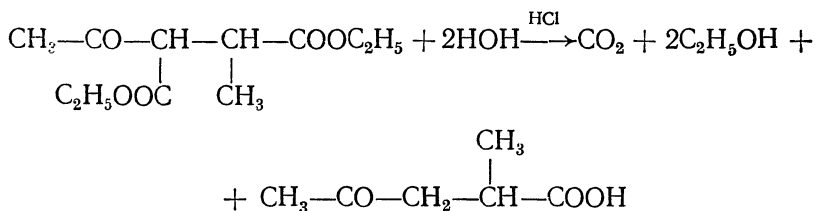


Что же оказалось на практике? В 1885 г. И. Мессингер впервые получил дикарбоновую кислоту тиофена, которая, как было доказано, описывается формулой I. После этого около десяти ученых различными способами пытались синтезировать хотя бы одну какую-либо другую из теоретически предсказанных структур, однако сделать это им не удавалось. Во всех случаях образовывалось только вещество I.

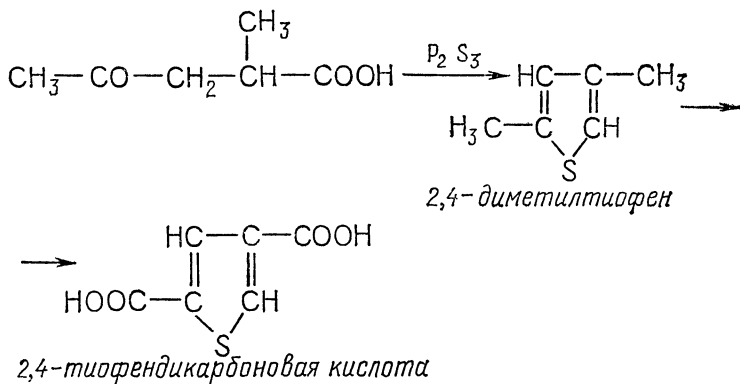
Чтобы опровергнуть сложившееся мнение об «исключительности» соединений тиофена, Н. Д. Зелинский в своей магистерской диссертации решил пойти по пути А. М. Бутлерова, а именно синтезировать недостающие изомеры дикарбоновой кислоты тиофена и изучить их физические и химические свойства. Для осуществления этой задачи нужно было тщательно продумать пути синтеза, ведь предыдущим исследователям не удалось решить подобную задачу. Отыскать правильный путь было нелегко, подходить к синтезу пришлось издалека. Чтобы в этом убедиться, проследим, как был получен Н. Д. Зелинским один из изомеров — соединение II. Исходными веществами для его получения послужили натрий-ацетоуксусный и α-бромпропионовый эфир, из которых вначале был синтезирован метилантарный эфир:



При омылении этого эфира в присутствии соляной кислоты получалась α -метиллевулиновая кислота:



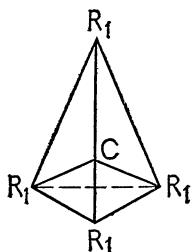
Далее превращения осуществлялись по схеме:



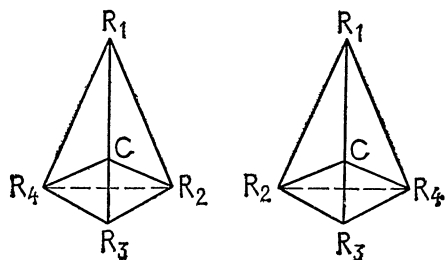
Следует сказать, что в этом и других синтезах Н. Д. Зелинский впервые получил и подробно изучил промежуточные вещества, такие, как 2,4-диметилтиофен, тиофенмонокарбоновые кислоты и др. В результате кропотливой работы были синтезированы все три недостающих изомера тиофендикарбоновой кислоты. Это была новая победа теории А. М. Бутлерова, добытая кропотливым трудом неутомимого молодого исследователя.

Защита магистерской диссертации состоялась в 1889 г. А мысли ученого были устремлены уже дальше. Подтвердив справедливость теории А. М. Бутлерова для соединений тиофенового ряда, Н. Д. Зелинский решает заняться изучением такого вида изомерии, который на первый взгляд не укладывается в рамки теории химического строения. Дело в том, что теория А. М. Бутлерова в своем первоначальном виде не содержала каких-либо положений о расположении атомов в пространстве. Для объяснения имевшихся в то время экспериментальных данных достаточно было плоскостного изображения молекулярных структур. Однако со временем стали появляться такие данные, которые невозможно было объяснить с позиций классической теории.

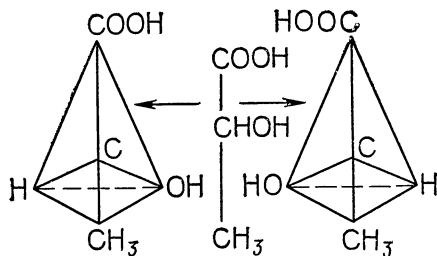
Еще в первой половине XIX в. было доказано существование двух винных кислот одного и того же состава: $\text{HOOC}-\text{CHON}-\text{CHON}-\text{COOH}$. Физические и химические свойства обеих кислот оказались совершенно одинаковы. Они лишь по-разному вращали плоскость поляризации света: одна из них — вправо, а другая — влево. В 1869 г. немецкий химик И. Вислиценус обнаружил, что такое же явление характерно и для молочных кислот. Оказалось, что молочная кислота брожения — левовращающий изомер, а молочная кислота, образующаяся при работе мышцы, — правовращающий изомер (так называемая мясомолочная кислота). Заслуга в объяснении этих и им подобных факторов принадлежит голландскому химику Я. Вант-Гоффу. Он высказал предположение, что четыре атома или радикала, связанные с атомом углерода, расположены не на одной плоскости, а по углам тетраэдра, в центре которого находится углеродный атом. Если обозначить атом или радикал буквой R_1 , то пространственное расположение атома C и четырех R будет выглядеть следующим образом:



Если заменить один из радикалов R_1 на R_2 , то получатся фигуры, которые после вращения в пространстве при наложении совпадают друг с другом, а значит, изображаемые этими структурами молекулы тождественны между собой. Такая же картина будет наблюдаться при замещении любого второго R_1 на радикал R_3 . Но при замещении одного из двух оставшихся радикалов R_1 на радикал R_4 должны получаться две различные пространственные структуры:



На примере молочных кислот расположение атомов в пространстве можно представить следующим образом:

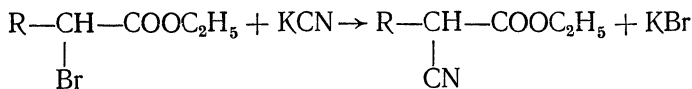


Эти структуры ни при каком вращении в пространстве не могут совпасть друг с другом. Таким образом, из теории Я. Вант-Гоффа следует, что если молекула асимметрична, то при одинаковом порядке связей атомов в молекуле появляется изомерия, зависящая от различия в пространственном расположении атомов, так называемая *пространственная изомерия* или *стереоизомерия*.

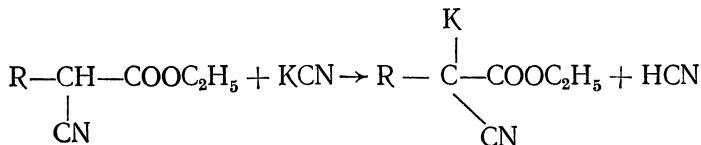
И все же, несмотря на глубокое теоретическое обоснование нового явления изомерии, самих веществ — оптических изомеров известно было немного. Так, в 1874 г. их было открыто всего 13, а к 90-м годам XIX в. — ненамного больше.

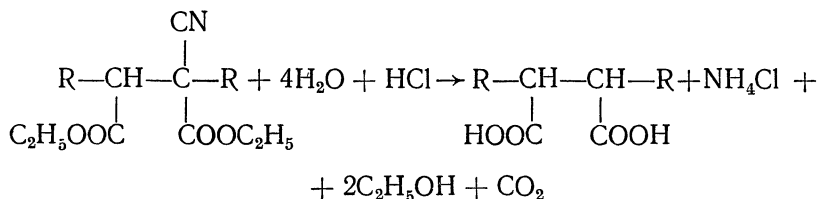
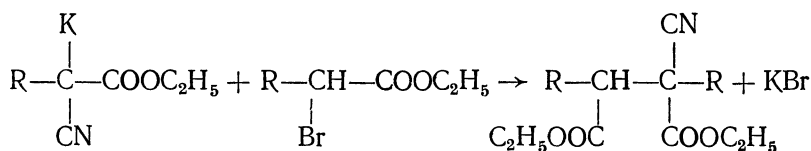
Н. Д. Зелинский решил подробнее изучить явление стереоизомерии на целом ряде производных предельных двухосновных карбоновых кислот, которые согласно теории должны давать стереоизомеры. Однако соединения задуманного состава необходимо было синтезировать, найдя простой и надежный путь.

Реакция между бромзамещенными сложными эфирами и цианидом калия KCN известна была давно. Она приводила к образованию цианзамещенных эфиров:



При внимательном изучении этой реакции Н. Д. Зелинский обнаружил, что она способна идти дальше и давать производные дикарбоновых кислот, которые являются стереоизомерами:





Н. Д. Зелинский таким методом получил производные янтарной, глутаровой, адипиновой и пимелиновой кислот. Все они интересны тем, что их молекулы содержат не один, как у молочной кислоты, а два асимметричных атома углерода. Тщательно изучив эти соединения, Н. Д. Зелинский в докторской диссертации не только подтвердил правильность взглядов Я. Вант-Гоффа, но и творчески развил их дальше. Он делает вывод, что «явления стереоизомерии среди углеродных соединений должны быть признаны фактом действительно существующим и теми учеными, которые относились с сомнением и враждебно к возможности существования изомеров, структурно идентичных. Теория строения не предвидела таких случаев изомерии, ... но стоило только формулам строения придать стереометрическое значение, как то, что казалось непонятным, приняло новую и ясную форму, несколько не подрывая основ теории химического строения, но, напротив, все далее ее развивая и совершенствуя»¹. Диссертация была блестяще защищена в 1891 г.

После защиты диссертации Н. Д. Зелинский продолжает интенсивно работать. Почти в каждом номере «Журнала Русского физико-химического общества» появляются его новые статьи. Летом 1891 г. Н. Д. Зелинский получает неожиданное приглашение принять участие в глубоководной экспедиции по исследованию Черного моря. Экспедиция проводилась на канонерской лодке «Запорожец» и субсидировалась Морским министерством и Новороссийским обществом естествоиспытателей. Во время экспедиции Н. Д. Зелинский взял для анализа пробы грунта с разных глубин в пяти различных пунктах Черного моря, чтобы выяснить источник сероводорода в Черном море. По существовавшей тогда теории, выдвинутой профессором Н. И. Андрусовым, сероводород выделялся при гниении организмов, вымерших в недалеком геологическом

¹ Зелинский Н. Д. Собрание трудов. М., 1954, т. 1, с. 277.

прошлом. Анализы Н. Д. Зелинского убедительно показали, что сероводород в море является продуктом жизнедеятельности особых бактерий, живущих на дне моря.

ПРЕЕМНИК МАРКОВНИКОВА

Осенью 1893 г. Н. Д. Зелинский приступил к работе в Московском университете. Он возглавил кафедру органической химии и одновременно стал заведовать аналитической и органической лабораториями.

По традиции новый профессор должен был прочесть вступительную лекцию. Темой своей лекции Н. Д. Зелинский избрал химические работы Луи Пастера. Чем же привлек внимание Н. Д. Зелинского французский ученый? Л. Пастер является основоположником современной микробиологии и иммунологии. В 1888 г. он стал первым директором Института микробиологии в Париже, где наряду с другими иностранцами плодотворно трудились и русские ученые: И. И. Мечников, С. Н. Виноградский, Н. Ф. Гамалея, ученик Н. Д. Зелинского — А. М. Безредка и др. Первые работы Л. Пастера, посвященные изучению оптической асимметрии молекул, легли в основу стереохимии. Он установил возможность разделения оптических изомеров с помощью микроорганизмов, усваивающих один из них. Объясняя ту роль, которую играют работы Л. Пастера, и то место, которое занимает этот ученый в становлении новых научных представлений, Н. Д. Зелинский говорил: «Идеи и работы Пастера представляют глубокий научный интерес как по самой сущности своей, так и по последовательности их развития. Вот почему я и считал бы уместным в мою первую лекцию в Московском университете ... возобновить в памяти значение научной деятельности человека, оказавшего громадное влияние на развитие не только смежных областей в химии и биологии, но неотразимое влияние которого сказывается и в современном прогрессе химических теорий, заставляющих все настойчивее и настойчивее переносить наши представления о химических молекулах в пространство, придавая им геометрическое построение»¹.

Кроме студентов, на лекции присутствовали крупнейшие ученые Московского университета: В. В. Марковников, И. А. Каблуков, В. Ф. Лугинин и др. Перед слушателями предстала яркая картина взаимосвязи естественных наук, перспективы их развития. В конце лекции Н. Д. Зелинский сказал: «...не могу еще раз не обратить внимания Вашего на то, что биохимический метод заслуживает особого внимания, ибо соотношение между жизнедеятельностью микроорганизмов и

¹ Зелинский Н. Д. Избранные труды. М., 1968, с. 428.

химической эволюцией некоторых соединений откроет новые, неведомые нам еще законы, связующие живую клетку с безжизненной, но полной внутреннего (скрытого) движения молекулой вещества. Пастер умел спрашивать природу, и она всегда отвечала ему; так будем же и мы учиться понимать природу, ответы которой — залог счастья для людей»¹.

Вступительная лекция Н. Д. Зелинского стала событием в жизни Московского университета. Все были единодушны во мнении: Московский университет приобрел в лице Н. Д. Зелинского широкообразованного ученого, стоящего на переднем крае современной науки.

Благодаря природному такту, воспитанию, объективному, справедливому отношению к коллегам и студентам Н. Д. Зелинскому удалось завоевать большой авторитет. Большую помощь на первых порах ему оказал И. М. Сеченов.

Вспоминая роль И. М. Сеченова в первые годы своего становления в Московском университете, Н. Д. Зелинский говорил: «В Москву я явился совершенным чужаком, так как здесь у меня не было не только друзей, но и даже знакомых. Тем драгоценнее для меня была дружба И. М. Сеченова, знавшего меня по Одессе и имевшего отзывы обо мне от А. О. Ковалевского. Этот великий ученый и несравненный преподаватель, давно стоявший уже на вершине своей славы, встретил меня, молодого, начинавшего жизнь, 32-летнего профессора, как друга и как равный, не допускавший в наших отношениях никакого намека на расстояние, разделявшее меня, начинающего работника, от его собственного положения, признанного главы огромной научной школы и крупнейшего авторитета в глазах всего ученого мира»².

В Московском университете в полной мере проявились выдающиеся педагогические способности Н. Д. Зелинского. На основании существовавших учебников и собственного богатого опыта он создал свой оригинальный курс органической химии. Лекции по этому предмету Н. Д. Зелинский читал просто и понятно, сопровождая их постановкой многочисленных интересных и разнообразных опытов. Они помогали студентам лучше запомнить и понять обширный материал. Лекции Н. Д. Зелинского отличались логичностью построения, умелым увязыванием современных теоретических воззрений с экспериментальными данными.

Для Н. Д. Зелинского было характерно творческое отношение не только к своей научной работе, но и, казалось бы, к так хорошо изученному студенческому практикуму. В 1894 г. появилось первое издание пособия Л. Гаттермана для студентов «Практические работы по органической химии». Оно от-

¹ Зелинский Н. Д. Избранные труды. М., 1968, с. 444.

² Там же, с. 589.

личалось продуманным подбором необходимых для практики синтезов и опиралось на самые последние достижения органической химии. Рекомендую студентам пользоваться в своей практической деятельности этим удачным пособием, Н. Д. Зелинский каждый раз указывал, что не существует идеальных учебников и пособий, необходимо критически осмысливать изложенный в них материал и по возможности находить свое оригинальное решение той или иной задачи. Лабораторная практика давала много тому примеров. Так, при описании опыта по получению натрийнитрометана по методу П. Нефа указывалось, что при высушивании продукта иногда происходит взрыв. По поручению Н. Д. Зелинского один из студентов со всеми предосторожностями осуществил синтез, а полученное вещество продемонстрировал профессору. Было решено сохранить натрийнитрометан для демонстрации на лекциях. С этой целью студент стал переносить из эксикатора высушенный продукт в склянку, в которой оказалась влага. Раздался сильный взрыв, все стеклянные приборы на столах разлетелись на мелкие кусочки, а сильная взрывная волна погасила горелки. К счастью, студент не пострадал.

Н. Д. Зелинского заинтересовал этот опыт. Он вместе со студентом Н. А. Шиловым выполнил специальную научную работу, чтобы выяснить, в чем же была причина внезапного взрыва. Ученый приготовил довольно много продукта и решил просушить его небольшое количество на водяной бане. Некоторое время натрийнитрометан вел себя спокойно. Вот уже весь органический растворитель испарился. Нужно было снимать часовое стекло с продуктом с бани, но ученый решил посушить вещество еще несколько минут. Тут произошел сильный взрыв, разнесший вдребезги стекло и опрокинувший баню. В чем же дело? Ученый повторяет несколько раз опыт с небольшими количествами нитросоединения и приходит к выводу, что «взрыв происходит... всякий раз, когда высушенный в эксикаторе препарат приходит в соприкосновение со следами воды»¹. Такой вывод был сделан и в отношении калийнитрометана, приготовленного студентом Н. А. Шиловым.

Полученные результаты имели, с одной стороны, научное значение и поэтому были опубликованы в немецком научном журнале, а с другой стороны, они могли служить на лекции прекрасной иллюстрацией неустойчивости нитросоединений. Н. Д. Зелинский составляет описание такого опыта: «Толстая стеклянная или, еще лучше, металлическая пластинка слегка увлажняется водой, и затем на поверхность помещается небольшой кусочек нитросоли. Через несколько секунд, если только не было употреблено слишком большое количество воды, происходит оглушительный взрыв, сопровождающийся по-

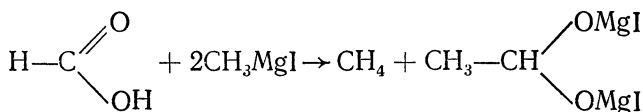
¹ Зелинский Н. Д. Собрание трудов. М., 1960, т. 4, с. 425.

явлением пламени и густого облака дыма»¹. Уже с 1895 г. этот опыт вошел в лекционный курс и каждый раз заставлял вздрагивать студентов, слушавших лекцию о химических свойствах нитропроизводных углеводов.

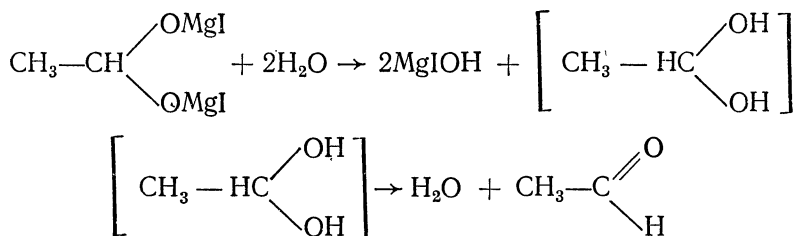
Среди других синтезов, рекомендуемых руководством Л. Гаттермана, был и многостадийный способ получения альдегидов. Н. Д. Зелинский решил упростить синтез и предложил получать альдегиды из магнийорганических соединений и муравьиной кислоты. Эта простейшая карбоновая кислота заинтересовала ученого, потому что ее молекула уже

содержит альдегидную группу $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$. Для опытов были

взяты магнийорганические соединения с общей формулой R-Mg-I , где R — это CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 и C_6H_5 :



Полученный продукт далее гидролизуется с образованием нестойкого промежуточного двухатомного спирта, который переходит в уксусный альдегид:



Результаты этих опытов в феврале 1904 г. были доложены на заседании отделения химии Русского физико-химического общества, а студенческий практикум обогатился новым общим простым, быстрым и надежным способом получения альдегидов.

Сохранились многочисленные воспоминания бывших студентов Н. Д. Зелинского. Яркий образ профессора нарисовал в своих воспоминаниях выпускник математического факультета Б. Н. Бугаев, ставший впоследствии известным поэтом под псевдонимом Андрей Белый. «Проходя качественный анализ у Н. Д. Зелинского, мы ходили настоящими химиками пусть хоть месяц; вне этого не могли сдать зачета; он мягко, но твердо гнал нас сквозь химический строй; в воспитании

¹ Зелинский Н. Д. Собрание трудов. М., 1960, т. 4, с. 425.

умения хоть немного понюхать научного пороха огромная заслуга профессора... Строгий, мягкий, приятный, неліцеприятный, высоко держащий преподавание — таким видится Николай Дмитриевич. Высокий, прямой, с закинутой головой, от чего над спиной сияла почтенная лысина, с длинными мягкими вьющимися каштановыми волосами почти до плеч и с окладистой бородой (после — стриженной, удлиненною эспаньолой), прямоносый, с мягкими усами, с большими умными глазами, весьма обведенными синевой, приятно бледный, нелісно он шел коридорами иль между рядом (так в тексте. — Авт.) приборов, порой останавливаясь и разговаривая очень тихо, точно он шел пространствами древнего храма; но в оттенке торжественности позы не было; это была торжественность про себя: от сознания культурного дела, творимого здесь»¹.

Очень скоро Н. Д. Зелинский приобрел широкую популярность среди университетской молодежи. Да это и не могло быть иначе. Увлеченный сам и обладавший даром увлекать других любимой своей наукой, вдохновленный самыми новейшими, самыми яркими научными идеями, Н. Д. Зелинский своим обаянием покорял всех, кому приходилось с ним сталкиваться. Первыми его учениками стали Л. А. Чугаев и Н. А. Шилов, которые явились к Н. Д. Зелинскому чуть ли не на следующий день после вступительной блестящей лекции о Л. Пастере и его великих достижениях. Н. Д. Зелинский воспитал этих двух ярких известных ученых, сделавших в разных областях химии замечательные исследования и основавших свои школы русских химиков. В Л. А. Чугаеве он разбудил интерес к вопросам стереохимии и оптической изомерии и к физиологической химии, а научную мысль Н. А. Шилова направил в сторону физико-химических методов исследования, которым он сам придавал большое значение.

С приходом на кафедру Н. Д. Зелинского сразу же почувствовались перемены в практической подготовке химиков. Следуя своим принципам, Н. Д. Зелинский добивался, чтобы студент, переходя от простых к более сложным опытам, успешно овладевал практикой органического синтеза, только после этого он допускался к самостоятельному исследованию.

Получение научной темы для самостоятельной работы становилось для студентов радостным событием. Н. Д. Зелинский никогда не давал ученических тем. Все дипломные и аспирантские работы в лаборатории ученого были связаны с научными исследованиями, в них всегда присутствовал дух новизны, оригинальности. Об обстановке в лаборатории ученого ученик Н. Д. Зелинского — академик С. С. Наметкин писал: «Особенно ценило всегда студенчество специальные работы

¹ Белый А. На рубеже двух столетий. М.—Л., 1931, с. 434—437.

(дипломные и т. п.), в руководстве которыми непосредственное участие принимал сам Николай Дмитриевич... Обилие идей и рабочих тем, самое близкое изо дня в день внимательное отношение к малейшим деталям работы, личное участие в наиболее ответственные моменты исследования, постоянная помощь молодому химику не только на словах, но, что особенно ценно, на деле, у лабораторного стола, наконец, личное обаяние профессора, всегда спокойного и объективного даже в моменты случайных, нередко крайне обидных неудач, при первом знакомстве несколько холодного, но по существу чрезвычайного отзывчивого и доброго, главное же, увлекающегося работой не меньше (если не больше) самого практиканта, — вот, по-видимому, основные причины, которые всегда привлекали к Николаю Дмитриевичу громадное количество учеников и сотрудников»¹.

Наряду с большой научно-педагогической деятельностью в университете Н. Д. Зелинский много времени уделял общественной работе вне университета. Он организывает кафедру органической химии на вновь открывшихся в 1900 г. Московских высших женских курсах и становится ее руководителем. В начале 900-х годов по предложению Министерства финансов Н. Д. Зелинский оборудует в Москве Центральную лабораторию, из которой впоследствии вырос Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ. В 1908 г. он принимает деятельное участие в организации народного университета им. А. Л. Шанявского. Вступив в Русское физико-химическое общество еще в 1887 г., Н. Д. Зелинский за 50 лет (по 1937 г.) сделал на его собраниях около 150 докладов. В 1924 г. за эту педагогическую деятельность ему присудили большую премию им. А. М. Бутлерова.

Н. Д. Зелинский принимал активное участие в Московском обществе любителей естествознания, антропологии и этнографии, существовавшем при Московском университете до 1930 г. Отделение химии этого общества в течение ряда лет, в особенности с 1890 по 1914 г., являлось наиболее крупным общественным объединением московских химиков. На его заседаниях неоднократно выступал Н. Д. Зелинский. Он был также членом общества содействия успехам опытных наук и практических применений им. Х. С. Леденцова.

Чем больше ученый работает, тем больше у него становится обязанностей, которые укрепляют его репутацию всезнающего и всеумещающего химика. Особенно активно участвовал ученый в жизни и деятельности старейшего, основанного еще в 1805 г. общества натуралистов нашей страны — Московского

¹ Наметкин С. С. Президент Московского общества испытателей природы академик Н. Д. Зелинский. К 80-летию со дня рождения, М., 1941, с. 13.

общества испытателей природы, президентом которого он стал в 1935 г. Н. Д. Зелинский высоко оценивал роль этого общества в научной и общественной жизни. Выступая в 1945 г. на заседании, посвященном 10-летию со дня смерти выдающегося ученого и общественного деятеля, бессменного президента Московского общества испытателей природы в течение двух с лишним десятилетий М. А. Мензбира, Н. Д. Зелинский сказал: «Это Общество объединяло лучшие научные силы во всех областях естествознания, и полезную работу его можно было бы сравнить с деятельностью Академии наук в дореволюционное время в Петербурге. Общество имело богатую библиотеку, организовывало свои экспедиции, научные станции, имело собственные издания... В Обществе ярко и полезно проходила научная и творческая общественная работа при живом участии научных сил Москвы»¹.

Участие в перечисленных обществах давало Н. Д. Зелинскому возможность жить полнокровной общественной жизнью и в то же время продолжать активную экспериментальную и теоретическую работу в области органической химии, выявлять новые пути синтеза и новые закономерности.

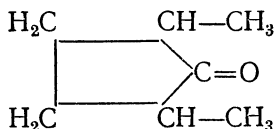
У Н. Д. Зелинского была в распоряжении маленькая лаборатория с 12 рабочими студенческими местами. В этой лаборатории ученый и продолжил экспериментальные исследования, вытекавшие из методов синтеза, примененных им ранее в работах по получению замещенных двухосновных кислот жирного ряда и по замыканию гетероциклов. Здесь, в московской лаборатории, где его выдающийся предшественник по кафедре В. В. Марковников уже прославил себя работами по изучению природной нефти и выделенных им из кавказской нефти циклических углеводородов-нафтен², опыт предыдущих работ Н. Д. Зелинского в области синтетических методов получения циклических соединений оказался плодотворным для оригинального и совершенно самостоятельного направления в исследовании различных нефтей. Н. Д. Зелинский подошел к разрешению той же задачи, которая интересовала и В. В. Марковникова, — исследование нефти, но совершенно новым путем. Ранее он искал возможности замкнуть цикл, содержащий серу, и получить тиофен. Теперь он решил попытаться подойти к замыканию алициклического кольца и синтетически получить углеводороды, содержавшиеся в нефти. Эту задачу Н. Д. Зелинскому удалось разрешить блестяще. Он синтезировал свыше 25 различных циклоалканов и изучил на индивидуальных соединениях их свойства и характерные для них реакции. После этого оказалось возможным гораздо продук-

¹ Зелинский Н. Д. Собрание трудов. М., 1960, т. 4, с. 543.

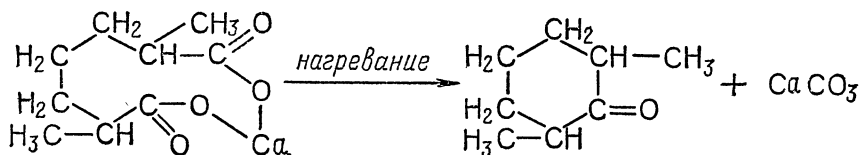
² Поскольку такие углеводороды были обнаружены и в каменноугольной смоле, а также получены синтетически, то позднее им дали более общее название «циклоалканы» или «цикланы».

тивнее, быстрее и правильнее подвергнуть эксперименту и природные углеводороды, выделяемые из нефти, и непосредственно приступить к разрешению задачи, которая была поставлена перед химией Д. И. Менделеевым, — выявить пути наиболее рационального использования богатейших ресурсов нефти, имеющихся в нашей стране. Н. Д. Зелинский часто с увлечением повторял высказывание Д. И. Менделеева о том, что использовать нефть только в качестве топлива так же нерационально, как применять для этой цели сторублевые ассигнации. Необходимо много работать, изучить все реакции, в которые способны вступать содержащиеся в нефти циклоалканы, для того чтобы научиться химически переделывать нефть в ценные для промышленности сырье и продукты. Так на долгие годы определилась научная деятельность Н. Д. Зелинского и его многочисленных учеников.

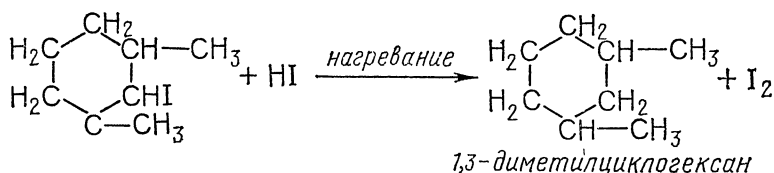
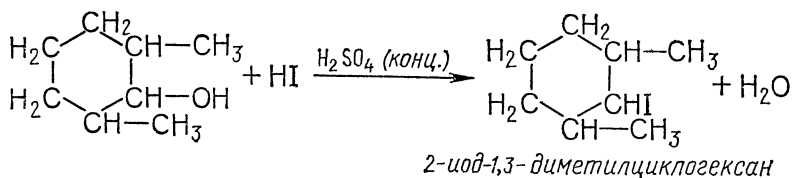
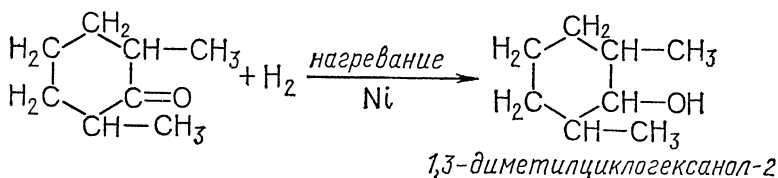
Интерес к синтезу углеводов возник у Н. Д. Зелинского еще в 80-х годах XIX в. в процессе его работ по стереоизомерии двухосновных кислот. При перегонке диметиладипиновой кислоты, кипящей без разложения при 320°C, ученый заметил, что, кроме кристаллической кислоты, перегоняется в небольшом количестве какое-то маслянистое вещество. Н. Д. Зелинский высказал предположение, что это был 1,3-диметилциклопентанон-2:



Молекула этого вещества имеет замкнутое строение с пятью углеродными атомами в кольце. Н. Д. Зелинский понимал, что через такого рода соединения открывается прямой путь к циклическим углеводородам с использованием, например, цепочки: двухосновные кислоты → циклические кетоны → циклические спирты → галогенозамещенные → цикланы. Именно по этой схеме в 1895 г. Н. Д. Зелинский получил первый циклопарафин — 1,3-диметилциклогексан. Вначале была подвергнута сухой перегонке кальциевая соль диметилпимелиновой кислоты:



Затем 1,3-диметилциклогексанон-2 был превращен через спирт и галогенопроизводные в циклический углеводород:

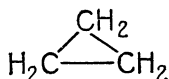


Синтезированный углеводород, имеющий общий состав C_8H_{16} , был сопоставлен с выделенным ранее В. В. Марковниковым из нефти октанафеном того же состава. Оказалось, что свойства этих веществ практически совпадают. Значит, 1,3-диметилциклогексан и октанафен — одно и то же соединение. Таким образом, Н. Д. Зелинский в лаборатории получил точно такой же углеводород, какой входит в состав природной нефти. Отмечая значение этого открытия, ученый писал: «Синтез хотя бы одного из этих найденных углеводородов представляет ... интерес, так как позволит, изучая реакции превращения вполне однородного (индивидуального) препарата, составить, с одной стороны, более яркую картину о реакциях, к которым способны нафтенны, а с другой — дает возможность несомненно устанавливать и обосновывать строение нафтеннов»¹.

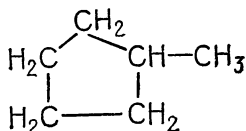
Последующие исследования Н. Д. Зелинского были направлены на определение химических свойств углеводородов, разработку синтетических методов их получения. Они сыграли особую роль в последующей многолетней работе ученого по созданию методов переработки нефти и по нефтехимическому синтезу. Особое внимание Н. Д. Зелинского привлекали циклические нафтенные углеводороды. Прежде всего ученый тщательно изучил все работы, относящиеся к выбранной теме. Химия алициклических соединений была очень молода. Только в 1870 г. А. М. Бутлеров теоретически предсказал, а в

¹ Зелинский Н. Д. Собрание трудов. М., 1955, т. 2, с. 12—13.

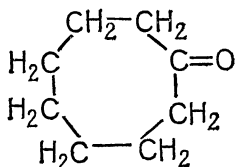
1881 г. А. Фройнд впервые синтезировал циклопропан:



В конце 80-х годов XIX в. У. Перкин получил соединения, содержащие четырехчленные циклы. Он же вместе с П. Фриром по методу А. Фройнда в 1888 г. выделил углеводород с пятичленным циклом — метилциклопентан:



В 1893—1894 гг. А. Байер из пимелиновой кислоты синтезировал циклогексан. Наконец, были получены также соединения с семью- и восьмьючленными циклами: в 1889 г. — 1,2-диметилциклогептан (Ф. Киппинг и У. Перкин), а в 1896 г. — циклооктанон (В. В. Марковников):



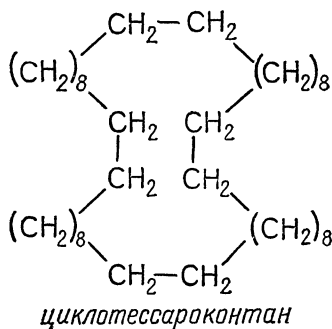
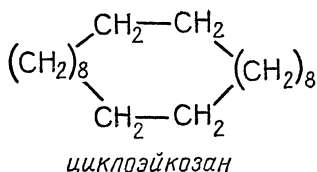
Последние два синтеза имели исключительно большое значение, так как указывали на возможность существования больших циклов, с числом углеродных атомов больше шести.

Первые синтезы циклоалканов Н. Д. Зелинский вел, используя приемы, хорошо отработанные им еще в докторской диссертации: получение бромпроизводного сложного эфира, затем двухосновной карбоновой кислоты, далее ее нейтрализация известью и другие операции, приводящие к конечному продукту. После синтеза 1,3-диметилциклогексана в 1895 г. ученый в этом же году получил 1,3-диметилциклогептан, 1,2,4-триметилциклогексан и 1,3-диэтилциклогексан. Н. Д. Зелинский повторил также синтез циклогексана по Байеру, чтобы лучше изучить физические и химические свойства этого вещества.

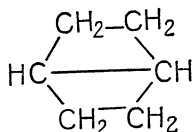
Вдохновленный успехом, Н. Д. Зелинский решил расширить круг синтезируемых циклоалканов и привлечь для выполнения этой задачи студентов. Однажды перед очередным семинаром Н. Д. Зелинский начал рисовать на доске многоугольники с числом сторон от 3 до 10, некоторые из которых

соприкасались вершинами, а другие рассекались на две части прямыми линиями. Студенты, ожидающие начала занятий, недоуменно переглядывались. Закончив рисовать, Н. Д. Зелинский объяснил аудитории, что он наметил научную программу лаборатории на несколько лет вперед. Речь шла о синтезе циклических углеводородов и их производных с различным числом атомов углерода в кольце. Профессор напомнил, что по общепринятой теории А. Байера большинство изображенных здесь циклов не может существовать. Еще в 1885 г. этот немецкий ученый выдвинул теорию напряжения, согласно которой устойчивыми органическими соединениями являются лишь такие, в которых валентности углеродных атомов направлены под углом $109^{\circ}28'$ по отношению друг к другу. В циклических соединениях имеются отклонения от этой нормы и, следовательно, напряжение в молекуле. Наименьшее напряжение, по расчетам А. Байера, в пятичленном кольце. Оно и является, по его мнению, наиболее устойчивым. Менее устойчивым считалось шестичленное кольцо, а другие согласно теории А. Байера не должны были существовать. Позднее эта теория была опровергнута, но в конце XIX в. ей верили безоговорочно.

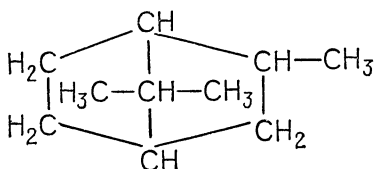
Таким образом, предлагая синтезировать «экзотические» соединения, Н. Д. Зелинский выступил против общепринятых взглядов и авторитета А. Байера. Он видел недостатки и ограниченность теории А. Байера и четко представлял пути синтеза циклических структур. Один за другим в лаборатории Н. Д. Зелинского синтезировались циклоалканы. Углеродные цепи приобретали все более причудливые очертания: за трехчленными циклами последовали четырехчленные, пятичленные и с большим числом атомов углерода. В 1905 г. на заседании отделения химии Русского физико-химического общества Н. Д. Зелинский докладывает о получении метилциклогептана, а 1906 г. — пропилциклогептана. Проходит еще один год, и ученый сообщает о синтезе девятичленного цикла. Еще через два года были получены циклы невиданных размеров — по 20 и 40 атомов углерода в кольце:



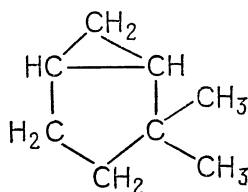
Далее стали происходить еще более удивительные события: циклы начали делиться надвое или соединяться друг с другом. Так, в лаборатории Н. Д. Зелинского появились бициклопарафины и спираны. В 1903 г. студент, а впоследствии известный ученый С. С. Наметкин под руководством Н. Д. Зелинского синтезировал (0,2,2)бициклогексан:



Затем были получены другие бициклопарафины:

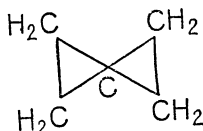


2,7,7-триметил-
(1,2) бициклогептан



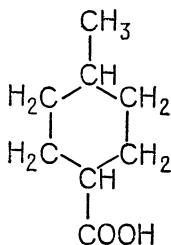
5,5-диметил-
(0,1,3) бициклогексан

В 1913 г. Н. Д. Зелинский вместе с В. П. Кравецом выделили первый спироуглеводород (спиропентан):

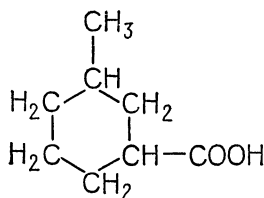


Одни синтезы следуют за другими. Получив многие десятки веществ циклического строения, Н. Д. Зелинский решает проверить одно из основных положений теории строения А. М. Бутлерова — положение о взаимном влиянии атомов в молекуле. Это исследование можно было провести, используя химические реакции или изучая физико-химические свойства соединений. Ученый выбрал второй путь. В 1908 г. он вместе со студентом последнего курса университета, будущим известным советским электрохимиком Н. А. Изгарышевым определяет константы диссоциации циклопарафиновых кислот путем измерения электрической проводимости их растворов. Эксперименты в этом направлении Н. Д. Зелинский начал еще в Одессе, будучи студентом, во время прохождения практикума

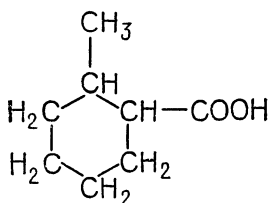
по количественному анализу, а затем совершенствовал свои навыки в лаборатории В. Оствальда. В Московском университете ученый исследует действие электрического тока на соли щелочных металлов нитросоединений предельного ряда. Под влиянием работ ученика В. В. Марковникова — И. А. Каблукова, открывшего аномальное поведение электролитов в неводных растворителях, Н. Д. Зелинский изучает электролитическое состояние солей и некоторых кислот в метиловом спироле. Однако наибольший интерес представляет его работа с растворами карбоновых кислот циклического строения, экспериментальным доказательством того, что константа диссоциации K_d пропорциональна произведению концентрации ионов и обратно пропорциональна концентрации недиссоциированных молекул. Ясно, что, чем выше значение K_d , тем с более сильным электролитом мы имеем дело. Для изучения взаимного влияния атомов в молекулах циклокарбоновых кислот Н. Д. Зелинский взял 4 изомерные структуры метилциклогексанкарбоновых кислот¹:



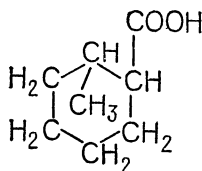
1-метилциклогексан-4-карбоновая кислота $K_d = 1,11 \cdot 10^{-3}$



1-метилциклогексан-3-карбоновая кислота $K_d = 1,28 \cdot 10^{-3}$



1-метилциклогексан-2-карбоновая кислота (цис-форма) $K_d = 1,64 \cdot 10^{-3}$



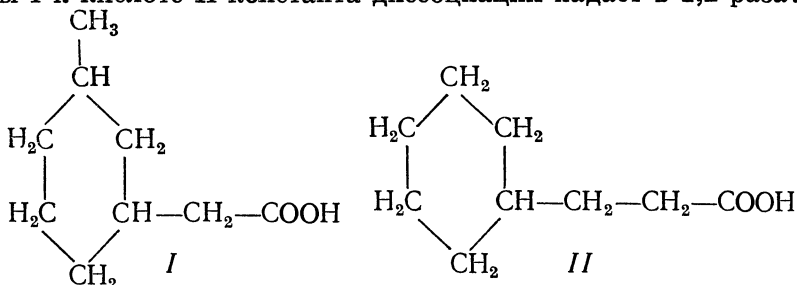
1-метилциклогексан-2-карбоновая кислота (транс-форма) $K_d = 2,05 \cdot 10^{-3}$

Под формулами приведены значения констант диссоциации кислот. Из их сравнения видно, что *транс*-кислота является

¹ См.: Зелинский Н. Д., Изгарышев Н. А. Константы электролитической диссоциации циклопарафиновых кислот. — ЖРХО, 1908, 40, с. 1379—1388.

более сильным электролитом, чем *цис*-кислота. Перемещение карбоксильной группы по шестичленному кольцу из положения 4 в 3 и далее в 2 увеличивает способность изомерных кислот к диссоциации.

Н. Д. Зелинский изучил также влияние углеводородной цепи, в которой находится карбоксильная группа, на диссоциацию. Было известно, что диссоциация карбоновых кислот нециклического строения уменьшается с увеличением длины цепи. Такое же явление Н. Д. Зелинский обнаружил и в случае циклопарафиновых кислот. Так, при переходе от кислоты I к кислоте II константа диссоциации падает в 1,2 раза:



Формулы соединений, содержащих шестичленный цикл, очень напоминают ароматические структуры. От последних они отличаются наличием «лишних» атомов водорода, что приводит к резкому несоответствию в химических свойствах ароматических и алициклических соединений. А как это отражается на физико-химических свойствах, и в частности на электролитической диссоциации? Опыты Н. Д. Зелинского показали, что гидрогенизация ароматических кислот резко уменьшает их способность к диссоциации. Так, если у бензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COOH}$ $K_a = 6 \cdot 10^{-3}$, то у гексагидробензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_{11} - \text{COOH}$ $K_a = 1,33 \cdot 10^{-3}$. Это исследование Н. Д. Зелинского ярко продемонстрировало на примере циклопарафиновых кислот одно из фундаментальных положений теории строения А. М. Бутлерова.

Работа по синтезу циклических углеводородов и их производных приобретала все больший размах. Н. Д. Зелинский ставит перед руководством университета вопрос о расширении лаборатории. По примеру своего предшественника В. В. Марковникова он принимает деятельное участие в проектировании, а затем и в строительстве нового помещения, которое закончилось в 1905 г. В новом корпусе на верхнем этаже разместился зал органического практикума на сорок мест, внизу — кабинет Н. Д. Зелинского и лаборатория научных сотрудников¹. Работали здесь с подъемом, забывая об усталости.

¹ В настоящее время здесь находится лаборатория им. Н. Д. Зелинского и Института органической химии АН СССР и Мемориальный кабинет Н. Д. Зелинского.

В. П. Кравец, ставший впоследствии известным ученым, вспоминал об этом времени: «Работа шла с утра до глубокого вечера. Последним уходил Н. Д. [Зелинский]. Часто он заходил к нам, живо интересовался ходом нашей работы и иногда становился у стола и сам перегонял синтезированный продукт, полученный в результате многонедельной, а иногда и многомесячной работы. [Зелинский] Н. Д. был для нас олицетворением образа ученого — главы большой растущей школы химиков-органиков»¹.

РАБОТА В ПЕТРОГРАДЕ

Н. Д. Зелинский активно участвовал в общественной жизни Московского университета. Он горячо приветствовал революционное движение студенчества в 1905 г., которое заставило царское правительство издать указ, восстановивший право университетов избирать ректора и его помощников. В соответствии с этим указом с 1905 по 1910 г. руководство Московским университетом избиралось демократическим путем.

После подавления революции 1905 г. в России наступили мрачные годы реакции. В стране закрывались прогрессивные газеты и журналы, были запрещены стачки, собрания и демонстрации. Разгул черносотенной реакции продолжался до 1910 г.

С 1910 г. наблюдается новый подъем революционного движения. Не остается в стороне от революционного движения и студенчество. В 1910 г. по Московскому университету прокатилась волна массовых митингов, сходок. Партия большевиков придавала студенческому движению большое значение.

Чтобы сбить волну студенческого движения, царское правительство издало постановление о запрещении студенческих собраний и приказало полиции применять решительные меры против студентов. В Московском университете теперь стали дежурить полицейские. Это явилось грубым вмешательством в дела университетского самоуправления. В знак протеста против репрессий царского правительства ректор Московского университета А. А. Мануйлов подал на имя реакционного министра народного просвещения Л. А. Кассо прошение об отставке. Ушли в отставку также проректор университета и помощник ректора. Университет остался без руководства. Совет университета поддержал ушедших в отставку ученых и обратился к министру Л. А. Кассо с просьбой восстановить самоуправление университета. Ответа на это прошение университетский совет не получил. Тогда 112 профессоров и преподавателей в знак протеста против репрессий и из солидарности к

¹ См.: Зелинский Н. Д. Избранные труды. М., 1968, с. 591.

уволенным ученым подали в отставку. Никогда еще Московский университет не переживал ничего подобного. В числе ушедших в отставку были такие известнейшие ученые, как В. И. Вернадский, П. Н. Лебедев, К. А. Тимирязев, С. А. Чаплыгин и др. Был среди них и Н. Д. Зелинский.

Почти год Н. Д. Зелинский не мог найти работу. В это время он оставался только лектором Высших женских курсов, получая за эту работу очень скромное жалованье. Чтобы получить возможность продолжить начатые работы по катализу, Н. Д. Зелинский вынужден был обратиться за помощью в Общество содействия успехам опытных наук и их практических применений им. Х. С. Леденцова. «Не имея возможности с наступившего учебного года продолжить свои научные работы в необходимых к тому условиях и ощущая надобность в некоторых приборах и специальных аппаратах, которые позволили бы мне закончить начатые экспериментальные исследования, имею честь просить Совет Общества оказать мне для вышеуказанной цели материальную поддержку в размере 2000 р., из которых тысячу рублей я предполагаю употребить как пособие на оборудование лаборатории, в которой буду работать совместно со своими учениками, и тысячу рублей на приобретение препаратов палладия, платины, родия и рутения. Эти благородные металлы мне необходимы для продолжения моих исследований над дегидрогенизационным катализом, давших уже положительный результат»¹. Просьба ученого была удовлетворена. И все же это не было выходом из создавшегося положения. Когда Н. Д. Зелинский уже потерял надежду найти подходящее место, он получил из Петербурга неожиданное предложение возглавить Центральную лабораторию Министерства финансов, а также заведовать кафедрой товароведения на экономическом факультете Петербургского политехнического института. Этот институт по традиции подчинялся Министерству финансов, а не Министерству народного просвещения, так что ученый мог не опасаться преследований со стороны министра Л. А. Кассо.

Начались годы «петербургского изгнания». Центральная лаборатория Министерства финансов обслуживала в основном спиртоводочные заводы. Перед лабораторией стояла проблема очистки этилового спирта от примесей высших спиртов, так называемых сивушных масел. Метод химической очистки оказался непригодным, так как этанол является более реакционноспособным, чем бутиловый, амиловый и другие высшие спирты. Оставался адсорбционный метод очистки с помощью древесного угля, открытый еще русским ученым Т. Е. Ловицем в 1785 г.

¹ См.: Козлов В. В. Очерки истории химических Обществ СССР. М., 1958, с. 326.

Адсорбция — физико-химический процесс поглощения поверхностью твердого тела частиц из окружающей среды. Например, если добавить фиолетовые чернила к воде, то получается однородный фиолетовый раствор. При пропускании его через вертикальную стеклянную трубку, заполненную древесным углем, из нижней части трубки будет вытекать бесцветный раствор. Краситель, входивший в состав чернил, адсорбировался (поглотился) поверхностью угля. Подобный процесс происходит и при очистке этанола: на поверхности угля адсорбируются высшие спирты, а этанол, молекула которого имеет сравнительно небольшие размеры, почти полностью проходит через слой угля.

В основе контактных явлений, как полагал Н. Д. Зелинский, лежат адсорбционные процессы, которые в общих чертах выглядят следующим образом. Молекулы веществ из газовой или жидкой фазы испытывают притяжение со стороны поверхностного слоя адсорбента. Повышенная активность адсорбента обусловлена неуравновешанностью сил сцепления молекул поверхностного и внутренних слоев. Сорбция каких-либо веществ компенсирует избыточную энергию поверхности. В этом и проявляется эффект адсорбции.

При повышении температуры усиливается тепловое движение молекул на поверхности. В результате этого они преодолевают притяжение поверхности и десорбируются. Полагая, что в основе процессов, происходящих на поверхности твердых тел, адсорбция играет решающую роль, Николай Дмитриевич решил выявить природу этого явления. В качестве объекта исследований был взят активированный уголь. Отличительной особенностью активированного угля является высокая удельная поверхность $\sim 1000 \text{ г/м}^2$. На первый взгляд это покажется нелепым — 1 г и 1000 м². Но если взглянуть на поверхность активированного угля через электронный микроскоп, то можно увидеть, что гладкая, казалось бы, поверхность представляет своеобразный горный пейзаж с впадинами и пропастями (порами). Этим и обусловлена столь высокая удельная поверхность активированного угля. Николай Дмитриевич разработал методы увеличения поверхности угля путем специальной обработки. Этим способом, например, количество пор древесного угля было повышено до 90%, т. е. на долю твердой массы пришлось 10%. Такой уголь, по словам Николая Дмитриевича, так же энергично должен поглощать газы, как губка. Это свойство могло иметь реальное практическое применение в двух целях: 1) повышение концентрации веществ в пористых телах; 2) извлечение из газа или жидкости посторонних веществ.

Первое из этих проявлений сорбции, безусловно, могло быть использовано в катализе. (На природе контактных каталитических процессов мы остановимся несколько позднее.)

Но повышение концентрации вещества могло способствовать протеканию тех реакций, осуществление которых в иных случаях требует высоких давлений. Например, для концентрирования ацетилена в обычных условиях требуется высокое давление. «У меня явилась мысль заменить непосредственное давление косвенным фактором, могущим сыграть подобную роль, а именно вести реакцию конденсации ацетилена на поверхности и в порах...»¹.

Напомним, что этим качеством активированного угля — поглощать ацетилен — пользуются сегодня для хранения газа в баллонах, в которые загружают активированный уголь для понижения давления в газовой фазе. Выявленные общие закономерности контактных явлений нашли применение позднее при очистке газов и вод, выделении редкоземельных и радиоактивных элементов, анализе веществ (хроматография), очистке масел.

Н. Д. Зелинский предложил также использовать это явление... в медицине. В 1917 г. во «Врачебной газете» была опубликована статья Н. Д. Зелинского «О полезности влияния древесного угля на желудочный сок». И сейчас в аптеке можно купить таблетки активированного угля.

Научная работа была прервана начавшейся в августе 1914 г. первой мировой войной, которая давно уже планировалась империалистами крупнейших капиталистических держав. Владельцы монополий, финансовые воротилы стремились нажиться на поставках вооружений и обмундирования для многомиллионных армий. Они надеялись обзавестись новыми рынками сбыта, сферами экономического и политического влияния. Эта война резко отличалась от всех прежних войн. Чрезвычайно возросла роль артиллерии. Появились новые мощные взрывчатые вещества: тринитротолуол (тротил), пикриновая кислота (мелинит), шире стал применяться пироксилин (бездымный порох). Несмотря на применение новейших средств ведения войны, использование авиации и танков, война к концу 1914 г. приняла затяжной характер. В воюющих странах по обе стороны линии фронта стал ощущаться недостаток продовольствия и военных материалов. Уже в первые месяцы войны в Германии возник острый дефицит каучука, бензина и селитры — источника азотной кислоты, необходимой для производства взрывчатых веществ. В такой тяжелой обстановке ученые воюющих стран были мобилизованы на выполнение военных заданий. Одни из них работали над изысканием методов получения синтетического каучука, искусственного жидкого топлива, толуола, азотной кислоты из не дефицитного сырья. Другие предлагали ускорить оконча-

¹ Зелинский Н. Д., Казанский Б. А. О контактных превращениях ацетилена. — ЖРХО, 1924, 55, с. 140—158.

ние войны применением новых средств массового уничтожения.

В конце 1914 г. группа немецких химиков во главе с Ф. Габером, директором Берлинского физико-химического института, вопреки Гаагской конвенции 1898 и 1907 гг. предложила немецкому командованию применять в боевых условиях газообразные или легколетучие жидкие ядовитые вещества в виде облака, движущегося на неприятельские позиции по ветру.

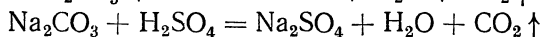
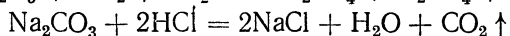
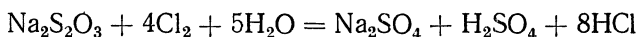
Первая химическая атака была проведена немцами на северо-западе Бельгии, у реки Ипр, против канадских и французских частей. Было израсходовано 180 т хлора на участке шириной 6 км. Концентрация хлора составила 0,01—0,1%, что является смертельной дозой для человека. В результате этой атаки пострадало более 15 000 человек, из них 5000 умерли в течение суток.

О газовой атаке на Ипре русское командование узнало уже на следующий день. Вскоре стало известно, что газовая атака готовится немцами и на русском фронте. Необходимо было срочно разработать мероприятия по химической защите. Однако бюрократизм и неразбериха, царившие в правительственных кругах, привели к тому, что через месяц и русские войска оказались полностью беззащитными во время газовой атаки 31 мая 1915 г. под Варшавой и понесли тяжелые потери. В обстановке полной растерянности началась лихорадочная деятельность самых различных организаций по изобретению и изготовлению всевозможных защитных масок. Проведение всех мероприятий по противогазовой обороне было передано верховному начальнику санитарной и эвакуационной части принцу А. П. Ольденбургскому. Далекий от науки, самоуверенный титулованный чиновник решил, что для защиты от отравляющего действия газов достаточно многослойных марлевых масок. По его призыву женские общественные организации изготовили несколько миллионов таких масок. Однако уже после второй газовой атаки немцев 7 июля 1915 г. была выявлена полная непригодность марли как защитного средства от ядовитых газов¹.

Сразу же после получения известий о первой газовой атаке на позиции русских войск Н. Д. Зелинский приступил к поиску путей защиты от газообразных ядов и созданию противогаса. Ему как химику было ясно, что ядовитое вещество можно попытаться перевести в безвредное соединение химическим путем. Именно так поступили создатели некоторых типов противогазов для борьбы с отравляющим действием хлора. Главными действующими реагентами в противогасах были

¹ См.: Фигуровский Н. А. Очерк возникновения и развития угольного противогаса Н. Д. Зелинского. М., 1952.

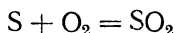
гипосульфит (тиосульфат) натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и сода Na_2CO_3 :



В результате реакций образуются неядовитые продукты.

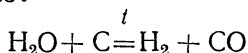
Но предложенная смесь неуниверсальна; она обезвреживает только хлор. А если немцы применяют другое отравляющее вещество, например фосген? Нужна была какая-то совершенно иная идея. Внимательно просматривает Н. Д. Зелинский официальные сообщения с фронта, обращая особое внимание на те случаи, когда подвергшиеся действию ядовитых газов солдаты все же спасались. Что же оказалось? В живых оставались те, кто во время атаки дышал через влажную тряпку, через слой рыхлой земли или плотно укрывал голову шинелью. Ученому стало ясно, что причину защиты от ядовитых газов надо искать в их адсорбции пористыми телами. Ему вспомнились недавние работы с древесным углем. Правда, в тех исследованиях наблюдалась адсорбция из этанола спиртов с достаточно большой молекулярной массой. Древесный уголь для адсорбции ядовитых газов никто никогда не применял. Окончательный ответ на поставленный вопрос может дать только эксперимент.

Первые опыты были проведены в Центральной лаборатории Министерства финансов. В герметически закрытой комнате зажгли большой кусок серы. При этом образовался ядовитый оксид серы (IV):



Когда концентрация газа стала достаточно высокой, в комнату, прижимая к носу платок с прокаленным углем, вошли Н. Д. Зелинский и его ближайшие сотрудники В. С. Садиков и С. С. Степанов. Полчаса находились испытатели в отравленной атмосфере без каких-либо последствий для здоровья.

Началось систематическое исследование свойств угля. Оказалось, что обычный уголь обладает невысокой поглощательной способностью. Увеличить его поглощательные свойства можно путем активирования. Смысл активации угля состоит в том, что с внутренней поверхности пор удаляются адсорбированные тяжелые углеводороды и смолистые вещества. Сначала уголь пропитывали спиртом или эфиром, а затем прокаливали. Из пор удалялись высокомолекулярные органические вещества, а уголь приобретал большую пористость и, следовательно, высокоразвитую поверхность. Дальнейшие опыты показали, что активацию можно проводить и водяным паром. При высоких температурах в порах угля образуется так называемый водяной газ:



Этот газ разрыхляет уголь и увеличивает пористую поверхность.

Все новые и новые опыты убеждают Н. Д. Зелинского в правильности выбранного пути. Под впечатлением полученных результатов ученый пишет докладную записку в Управление санитарной и эвакуационной части о необходимости создания угольного противогаза. Не получив ответа, Н. Д. Зелинский в июне 1915 г. делает доклад на заседании санитарно-технического отдела Русского технического общества, а в августе выступает с сообщением об адсорбционных свойствах угля на экстренном заседании экспериментальной комиссии при медицинском комитете Всероссийского союза городов в Москве. Комиссия решила немедленно приступить к испытанию угля. Испытания проводились и на животных, и на людях. Результаты показали полную пригодность активированного угля как адсорбента ядовитых газов.

В то же время в лаборатории Н. Д. Зелинского решался и такой технический вопрос, как крепление угольного фильтра на лице. В разгар этой работы в лабораторию пришел инженер с фабрики «Треугольник» Э. Л. Куммант. Он предложил соединить коробку с активированным углем с резиновой маской. Маска имела два стекла, была эластична и плотно прилегала к голове любого размера. Сочетание противогаза Н. Д. Зелинского с маской Э. Д. Кумманта оказалось очень удачным. Сравнительные испытания показали, что этот противогаз намного лучше всех известных средств защиты.

Казалось, что теперь путь широкого использования противогаза Н. Д. Зелинского открыт. Ученый предложил принять разработанный им противогаз на вооружение армии. Однако новый противогаз не был сразу признан верховным командованием. Дело в том, что к важному делу противохимической защиты примазались многочисленные горе-изобретатели, которые не хотели останавливать прибыльное производство неудовлетворительных противогазовых средств. Из-за этого даже летом 1916 г. русская армия имела только немногим более 100 000 противогазов Н. Д. Зелинского. Только после губительной немецкой химической атаки с применением фосгена 20 июня 1916 г. под Сморгонью русская армия получила противогазы Н. Д. Зелинского в нужном количестве. В результате потери от газовых атак резко снизились.

Чтобы усилить эффективность химических атак, немецкое командование решило применить еще более ядовитые вещества. 12 июля 1917 г. снова в районе реки Ипр германская армия применила дихлордиэтилсульфид — «горчичный газ» — против наступавших англо-французских частей. По названию реки дихлордиэтилсульфид стали позднее называть ипритом. Применение его привело к большим человеческим жертвам. Это печальное происшествие заставило союзников России в

срочном порядке обеспечить свои армии противогазами, действующими по принципу противогаза Н. Д. Зелинского, снабдив их дополнительными коробками с химическим поглотителем.

СКОРОСТЬ И ТОЧНОСТЬ

Современный ученый, разрабатывающий эффективный промышленный метод получения какого-либо продукта, должен предложить процесс, протекающий с высокой производительностью (скорость) и с образованием только одного целевого продукта (точность). Решить сегодня эту задачу без катализаторов — веществ, ускоряющих реакцию и приводящих ее точно к заданному ответу, — нельзя.

О вероятности протекания реакции, о предельных степенях превращения реагентов можно судить по термодинамическим данным. О скорости же достижений возможных степеней превращения продуктов реакции судят только по экспериментальным данным. Опыт многолетней истории химии показал, что на скорость реакции могут влиять два фактора: температура и катализатор. Эффект и причина действия первого из них очевидны, второй долгое время оставался загадочным явлением. Явление увеличения скорости реакции за счет веществ, не принимающих видимого участия в реакции, — катализ стал объектом внимания Н. Д. Зелинского на долгие годы.

Наш век — век космических скоростей. Первые автомобили двигались со скоростью велосипеда, современные самолеты летают быстрее звука. То же самое произошло и в химии. С тех пор как человек ознакомился с катализом, скорости промышленных реакций перешагнули свой звуковой барьер. Катализ, бесспорно, является важнейшим открытием нашего времени. Возникновение и существование живой природы, становление и прогресс цивилизации самым тесным образом связаны с катализом.

Развитие теоретических воззрений на катализ является одной из самых драматичных страниц истории науки. Напомним вкратце динамику формирования понятия «катализ»:

1832 г. И. Берцелиус: «Известные вещества, приходя в соприкосновение с другими, оказывают на них такое действие, что возникает химическая реакция, ... однако вещество, вызвавшее это явление, не принимает ни малейшего участия в этом процессе. Причину, вызывающую указанное явление, мы называем каталитической силой».

1832 г. Н. Штоман: «Катализ есть явление движения атомов в молекулах неустойчивых веществ».

1901 г. В. Оствальд: «Катализ есть изменение молекулярной структуры, обусловленное внешними влияниями и имеющее следствие изменений химических свойств».

Как мы видим, все определения касались конечного эффекта явления, но не причин, его вызывавших. Это в итоге привело к тому, что мистическая «каталитическая сила» кочевала из статьи в статью. Попытка разобраться в механизме каталитических процессов была сделана и знаменитым русским химиком Д. И. Менделеевым. В 1886 г. он опубликовал статью со скромным названием «Заметка о влиянии прикосновения на ход химических превращений», в которой обращается особое внимание на то, что на поверхности твердого катализатора происходит деформация (пертурбация, как писал Д. И. Менделеев) молекул реагирующих веществ, вследствие чего повышается их реакционная способность.

Н. Д. Зелинский полностью разделял взгляды Д. И. Менделеева. «Многочисленные наблюдения, сделанные за большой промежуток времени по изучению катализа, — приходит к заключению Н. Д. Зелинский, — склоняют меня к тому объяснению каталитических реакций, к которому так давно просто и так оригинально подошел Менделеев»¹. Ученый указывал, что следует различать по механизму процессы, происходящие в объеме раствора или газа и на поверхности твердого тела, т. е. *гомогенный* и *гетерогенный* катализ. Если в первом случае на передний план выдвигается образование промежуточных форм, то в гетерогенном катализе главенствующая роль принадлежит контакту молекул реагирующих веществ с поверхностью катализатора. Н. Д. Зелинский сформулировал эффект действия катализатора как «частный случай контактных процессов... Деформация молекул происходит под действием развиваемого активной поверхностью катализатора силового поля, влияющего на конфигурацию частиц и подготавливающего эти частицы к взаимодействию между собой»². В заключение своего доклада на IV менделеевском съезде в 1925 г. он сформулировал взгляды на катализ, которые легли в основу целого направления в отечественной химии: «Определение взаимоотношения катализаторов с формой молекулы, следовательно, их динамическим состоянием, изменяющимся под влиянием контакта и температуры, не подлежит сомнению, а потому от развития учения о контактных превращениях нужно ждать расширения понятий о законах химической механики»³.

Итак, в основе каталитического акта — контакт реагирующих молекул с поверхностью катализатора. Тип реагирующих молекул и характер контактной поверхности определяют на-

¹ Зелинский Н. Д. Катализ и его понимание в прошлом и настоящем. — Природа, 1929, 18, с. 934—946.

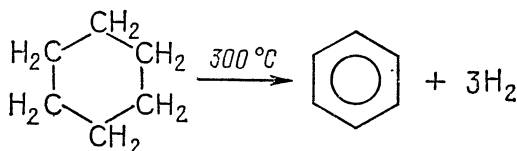
² Там же.

³ Зелинский Н. Д. Катализ и контакт в превращении углеродистых соединений. Труды IV менделеевского съезда по чистой и прикладной химии. Л., 1925.

правленность и скорость химической реакции. «Активно действующее начало в процессе — поверхностная энергия контакта»¹. Ясные и четкие определения, основанные на фактах, давали возможность не только осмыслить сделанное, но и указать дорогу для будущих работ. Ценность такого подхода к определению природы каталитического акта позволила ученику Николая Дмитриевича — академику А. А. Баландину разработать мультиплетную теорию катализа, которая является развитием взглядов Н. Д. Зелинского. Исходя из этой теории, действие катализатора зависит от соответствия его структуры строению реагирующих веществ. Зная строение кристаллической решетки катализатора, энергию связи его атомов с фрагментами реагирующих молекул, энергию прочности связи в исходных соединениях и продуктах реакции, можно направленно подойти к выбору катализатора для конкретной реакции.

Теоретические воззрения Н. Д. Зелинского на природу каталитического акта базировались на его многочисленных исследованиях каталитических превращений углеводородов. Он синтезировал более 30 новых углеводородов, среди которых были сложные циклические соединения — спирановые и бициклические. Каталитические преобразования углеводородов позволили объединить разрозненные сведения о свойствах отдельных соединений, способствуя выделению их в отдельный класс. Рассмотрим в общем виде основные каталитические реакции углеводородов, впервые описанные Н. Д. Зелинским.

1. Дегидрогенизационный катализ — каталитические превращения насыщенных углеводородов, приводящие к образованию ненасыщенных соединений за счет отщепления водорода. Впервые это явление было описано Н. Д. Зелинским в 1911 г. на примере дегидрирования шестичленных циклов в присутствии платины и палладия²:



Процесс не зависит от типа заместителей у циклогексана или в случае бициклических шестичленных циклических углеводородов.

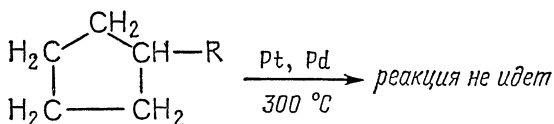
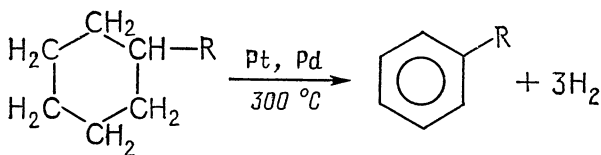
При исследовании дегидрогенизации циклических углеводородов впервые была открыта избирательность действия ка-

¹ Зелинский Н. Д. Катализ и его промышленное применение в прошлом и настоящем. — Природа, 1946, 18, с. 934—946.

² Зелинский Н. Д. Избранные труды. М., 1968, с. 152.

тализаторов. Сущность явления, отмеченного впервые Н. Д. Зелинским, состоит в том, что каждому типу катализаторов отвечает строго определенный круг превращений. Позднее это явление было сформулировано как *селективность действия катализаторов*.

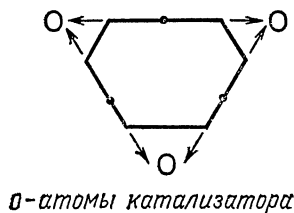
В качестве примера избирательного действия катализаторов Н. Д. Зелинский приводил реакцию дегидрирования шести- и пятичленных циклов:



Следовательно, эффект действия одного и того же катализатора в одних и тех же условиях на разные соединения неодинаков.

Причина избирательности действия катализаторов в условиях данной реакции может быть объяснена исходя из положений мультиплетной теории.

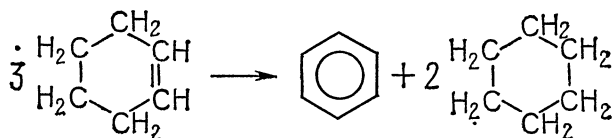
Для осуществления реакции дегидрирования молекулы циклопентана и циклогексана должны так расположиться на октаэдрической грани платины (или палладия), чтобы структурные элементы реагирующих молекул совпали со структурными элементами поверхности катализатора, т. е. реакция дегидрирования должна протекать с участием шести атомов поверхности катализатора. Ниже приведен пример для циклогексана:



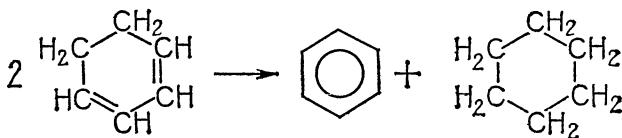
Как мы видим, молекула циклогексана вписывается в структуру катализатора. Все связи циклогексана четко совпа-

дают с геометрическим строением кристаллической решетки катализатора. Расстояние между атомами платины 0,1385 нм, длина связи в циклогексане 0,1352 нм. При других расстояниях между атомами водород в циклогексане будет слишком удален от притягивающих его атомов катализатора или кольцо молекулы не наложится на решетку. При несовпадении расстояния между связями молекулы типу кристаллической решетки катализатора реакция не осуществляется. Если попробовать вписать, как в случае циклогексана, в шестигранный каркас кристаллической решетки платины циклопентан, будет ясно, почему дегидрирование пятичленных циклических соединений не удается осуществить на Pt. Такая оценка избирательности действия катализатора позволила направленно подойти к подбору типа катализатора и реагирующих молекул.

В 1911 г. при исследовании дегидрогенизации шестичленных циклов Н. Д. Зелинским было открыто чрезвычайно интересное явление — *необратимый катализ*. Почему необратимый? Прежде чем ответить на этот вопрос, напомним, что катализаторы лишь изменяют скорость превращения от менее стабильной формы молекулы в более стабильную в данных условиях. Если реакция термодинамически оправдана, то для ее быстреего осуществления необходим лишь катализатор. Явления необратимого катализа являются яркой иллюстрацией ускорения перехода от лабильных форм к стабильным, не подверженным превращениям в исходный продукт. Нестабильные молекулы циклогексена в присутствии платиновых катализаторов превращаются в стабильные молекулы бензола и циклогексана:



Более активно протекает реакция с еще менее стабильным соединением — циклогексадиеном:

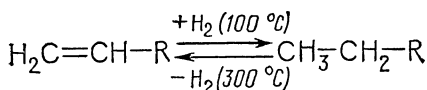
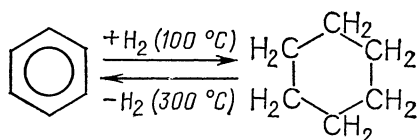


Этот процесс необратим, так как нельзя от стабильной формы перейти к неустойчивой, какие бы катализаторы для этой цели ни использовались.

Н. Д. Зелинским было впервые показано, что и линейные парафиновые углеводороды могут быть подвергнуты каталитическому дегидрированию с образованием линейных ненасыщенных соединений. Так был разработан метод получения бутадиена-1,3 на основе бутана.

Процесс отрыва атомов водорода от насыщенного углеводорода требует затраты большой энергии, что заставляет применять высокие температуры. А это всегда ведет к накоплению побочных продуктов. Н. Д. Зелинский доказал, что этот процесс может быть осуществлен при более низких температурах в присутствии палладиевых и платиновых катализаторов. В начале работ в этом направлении Николай Дмитриевич отмеченное явление называл «в высшей степени загадочным». Но последующие исследования показали общность описанного явления для всего класса соединений. Так был открыт *дегидрогенизационный* катализ, ставший самостоятельным разделом каталитической химии и основой целой отрасли нефтепереработки.

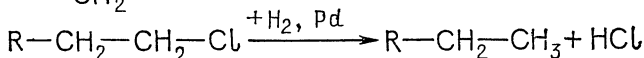
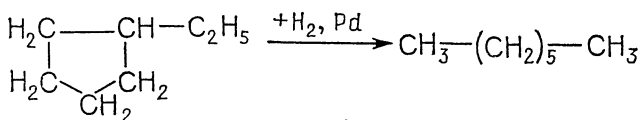
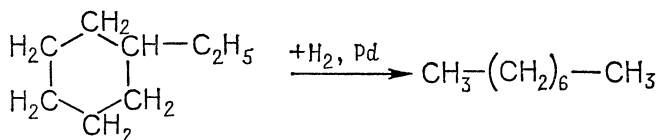
2. Гидрогенизационный катализ представляет собой каталитическую реакцию присоединения водорода к ненасыщенным соединениям. В отличие от дегидрогенизации она протекает в более мягких условиях. В качестве катализаторов могут быть применены те же катализаторы, которые используются при дегидрогенизации. Так, Н. Д. Зелинский показал, что катализаторы никель, палладий и платина, ведущие дегидрогенизацию при температурах около 300°C, при низких температурах (~100°C) активируют присоединение водорода:



Метод каталитического гидрирования оказался более многогранным, чем дегидрогенизационный катализ, так как этим методом восстановлению могут быть подвергнуты кислород-, азот-, серо-, галогенсодержащие соединения.

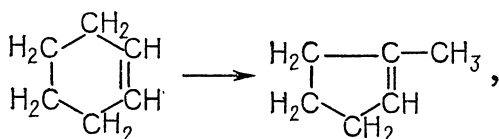
Работы Н. Д. Зелинского в исследовании реакции каталитического гидрирования имеют одну отличительную черту. Он ставил перед собой цель не только присоединить к молекуле водород, но и осуществить процесс таким образом, чтобы он протекал с изменением строения молекулы. Позднее этот про-

цесс получил название каталитического гидрогенолиза. Приведем некоторые примеры:

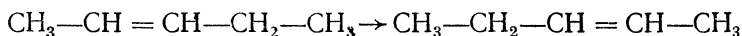


3. Каталитическая изомеризация — процесс изменения структуры соединения в присутствии катализаторов. Это направление работ имело свою предысторию в исследованиях явлений стереоизомерии и изомерии в диссертационной работе Н. Д. Зелинского.

Работы по изомеризации углеводородов привлекли особое внимание Н. Д. Зелинского, который видел в способе каталитических преобразований углеводородов перспективный метод получения новых соединений. Им впервые были описаны два вида изомерных превращений циклических и линейных углеводородов. Для первых было открыто явление структурной изомеризации:



для вторых — миграция двойной связи:



Следует еще раз подчеркнуть, что все представления Н. Д. Зелинского о природе катализа базировались на основе превращений, претерпеваемых веществами при контакте с поверхностью катализатора. К этому заключению Николай Дмитриевич пришел после длительных исследований явлений, происходящих на развитой поверхности контакта. Именно активной развитой поверхности и обязан эффект действия катализатора — вот один из основных выводов, который сделал в итоге Н. Д. Зелинский. Напомним, что и противогаз явился следствием исследований поверхностных свойств активированного угля, его свойств как сорбента и катализатора.

Исходя из роли развитой активной поверхности катализатора, Н. Д. Зелинский заложил научные основы технологии приготовления гетерогенных катализаторов. Так, он предложил метод получения «черней по Зелинскому» — мелкодисперсных, с хорошо развитой поверхностью порошков металлов. Теперь это один из наиболее распространенных способов получения катализаторов гидрирования в лабораторной практике. Он разработал также способ получения металлических катализаторов, нанесенных на инертный носитель. Ранее при гидрировании и дегидрировании использовался металлический никель, который обладал высокой активностью и низким сроком службы. Сабатье, создатель этого катализатора, отмечал, что металлический никель можно было сравнить с «горячей, норовистой лошадью; ею трудно управлять, она скоро устает и не способна на долгую работу»¹. Н. Д. Зелинский установил, что стабильность действия никеля можно повысить за счет нанесения металлического катализатора на развитую поверхность носителя. «Включив никель в окись алюминия, мы охладили горячность этой лошади, наложив на нее своеобразную узду; она стала работоспособной и полезной для проводимых нами опытов»². Позднее аналогичным путем были приготовлены платиновые и палладиевые катализаторы. Сейчас так получают практически все промышленные катализаторы. Придавая большое значение их роли в органическом катализе, Николай Дмитриевич писал, что «неосуществимых реакций нет, а если реакция не наступает, то еще не найден катализатор»³.

Многогранные исследования по органическому катализу Н. Д. Зелинского вылились в самостоятельное направление науки и промышленности — биохимию и нефтехимию.

Прошло много лет со дня публикаций трудов Н. Д. Зелинского по органическому катализу, но они по-прежнему являются образцом эксперимента и научного предвидения. Совершенствование экспериментальной техники сегодня заставило пересмотреть ряд положений, выдвинутых Н. Д. Зелинским (это коснулось в первую очередь представлений о роли промежуточных соединений в катализе), но тем не менее органический катализ как научное направление связан по-прежнему с именем замечательного ученого.

Создание передовой химической промышленности, базирующейся на новейших достижениях науки о катализе, — достижение нашего общества, и в нем есть вклад Н. Д. Зелинского и его учеников. Об этом и о необходимости дальнейшего

¹ Зелинский Н. Д. Контактные явления, изменяющие природу углеводородов. М.—Л., 1941, т. II, с. 24—44.

² Там же.

³ Зелинский Н. Д. Пиролиз нефти на ароматику. М., 1935, с. 404.

развития работ в направлении поиска новых катализаторов было отмечено в решениях XXVI съезда КПСС¹.

Катализ становится основным ускорителем прогресса не только химической промышленности, но и машиностроения, авиационной промышленности, автомобилестроения и т. д. Его роль с каждым годом будет все возрастать.

ХИМИЯ ДРАГОЦЕННОГО ДАРА ПРИРОДЫ

Жизненный путь Н. Д. Зелинского неразрывно связан с судьбой его Родины. Октябрь 1917 г. был переломным в биографии Н. Д. Зелинского не только как гражданина, но и как ученого.

В 1917 г. Николай Дмитриевич смог вернуться в Московский университет, откуда он был вынужден уйти в знак протеста против политики самодержавия в вопросах высшего образования. Улицы Москвы еще носили следы недавних боев. Вокзалы и площади были заполнены людьми в солдатских шинелях. Тишина Долгоруковского переулка (где жила семья Н. Д. Зелинского) часто нарушалась выстрелами. У памятника А. С. Пушкину шли нескончаемые митинги. Их волна захватила и аудитории университета. С кем пойдет русская интеллигенция? Каким быть университету? Это главное, что волновало студентов и преподавателей. Чтобы яснее оценить значимость этих споров сегодня, надо понять ту роль, которую играл Московский университет в жизни России. В стенах университета работали люди, с именами которых связаны были лучшие достижения отечественной и мировой науки. На фоне малограмотной России он был яркой звездой, привлекавшей молодежь со всех ее уголков. Многие его выпускники и студенты стали революционерами.

Профессура университета раскололась на два лагеря. Одни из них стояли за Советскую власть и за преобразование университета в общедоступное высшее заведение, другие выступали против реформ, проповедуя сдержанное отношение к новой власти. Для Николая Дмитриевича не было необходимости решать, с кем он. Он с первых дней безоговорочно поддерживал Советскую власть. К тому времени Н. Д. Зелинский был ученым с мировым именем, его работы и популярность созданного им противогаза поставили Николая Дмитриевича в ряд известных ученых России и всего мира. Поддержка им Советской власти имела большое значение.

2 августа 1918 г. был обнародован декрет В. И. Ленина о высшей школе, который определил дальнейшую судьбу Московского университета. Это совпало со вторым московским периодом жизни ученого, который, по его словам, был самым

¹ Материалы XXVI съезда КПСС. М., 1981, с. 153.

творческим и плодотворным. Лаборатория Н. Д. Зелинского с первых дней активно подключилась к выполнению исследований, связанных с нуждами страны. Здесь решались вопросы по замене пищевого сахара и по разработке дезинфицирующих веществ... В это время Николай Дмитриевич выполнил работу, которая, возможно, на фоне других ярких исследований ученого могла бы быть и забыта, если бы не время, когда она была сделана, и то, какую роль она сыграла в дальнейшем. В 1918—1919 гг. Н. Д. Зелинский разработал метод получения бензина из солярового масла и мазута. Это были тяжелые годы гражданской войны, топливные ресурсы на исходе, нефть Кавказа (тогда единственного источника этого полезного ископаемого в России) захвачена белыми. На складах, в цистернах на железнодорожных путях скопилось большое количество солярового масла и мазута, которые в основном использовались как топливо для котельных и для смазки трущихся деталей двигателей. Соляровое масло и мазуты представляют собой высокотемпературные фракции нефти, основными компонентами которых являются ароматические и нафтенновые углеводороды. Теплотворная способность их низка, при минусовых температурах они превращаются в вязкую массу. Поэтому их нельзя было использовать в качестве заменителя бензина. А нужда заставляла лихорадочно искать такой заменитель, потому что бензин был необходим в первую очередь на фронте.

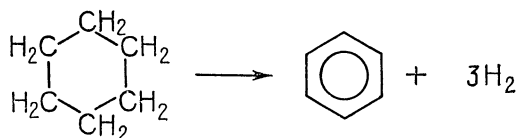
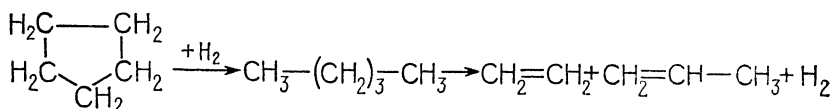
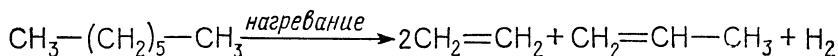
В одном из номеров «Известий Всероссийского Совета солдатских и крестьянских депутатов» был даже объявлен конкурс на предложения по замене бензина. В те годы такого рода сообщения были не редкость. Сейчас некоторые из них вызывают улыбки. Так, был объявлен, например, конкурс на метод восстановления перегоревших лампочек... без нарушения стеклянного колпака.

Наиболее радикальными заменителями бензина оказались касторовое и вазелиновое масло. Приказ Реввоенсовета Южного фронта давал право на реквизицию касторового и вазелинового масла в аптеках для нужд авиаотряда фронта.

В сентябре 1918 г. Главное управление морского хозяйства обратилось с просьбой к Николаю Дмитриевичу разработать способ получения бензина из солярового масла и мазута. Задача в конечном итоге сводилась к превращению компонентов масел и мазутов в углеводороды с меньшей плотностью и с более низкой температурой кипения. Как писал позднее Николай Дмитриевич, «разрешение этого вопроса становилось спешным, и соответственные опыты были поставлены немедленно»¹.

¹ Зелинский Н. Д. О бензинизации нефтяных продуктов. — Нефт. и сланц. хоз. 1920, 1, № 9—12, с. 8—15.

Наиболее простым и очевидным на первых порах представлялось пирогенетическое разложение нефтяных масел. При этом в зоне высоких температур длинные цепи предельных углеводородов дробятся на отдельные фрагменты, а циклические нафтеновые соединения либо разрушаются, либо переходят в ароматические:



При однократном пропуске солярового масла через нагретый до 550—600°C реактор (этот метод Н. Д. Зелинский назвал «разложением одним ударом») образовывалось до 40% бензиновой и керосиновой фракций. Но такой бензин в отличие от природного содержал много непредельных углеводородов и смол, которые получаются при высокотемпературной переработке нефти. После долгих поисков был найден другой путь — осуществлять процесс бензинизации солярового масла в присутствии хлорида алюминия. Н. Д. Зелинский к такому решению пришел из опыта своей работы по изучению процесса образования газообразных углеводородов из гептанафтена C_7H_{14} . Опыты, поставленные Н. Д. Зелинским, показали, что при довольно низкой температуре (200°C) в присутствии хлорида алюминия из солярового масла получается бензин, идентичный природному.

Испытания, проведенные комиссией в Московском высшем техническом училище, показали пригодность бензина для авиационных и других двигателей внутреннего сгорания. Первым из членов комиссии подписался Н. Е. Жуковский, основатель ЦАГИ и создатель отечественной школы авиастроителей. В мае 1919 г. чрезвычайная комиссия РККА постановила: «Признать делом безотлагательной важности постановку производства бензина по способу, рекомендованному и разработанному проф. Зелинским»¹.

¹ Зелинский Н. Д. О бензинизации нефтяных продуктов. — Нефть и сланц. хоз. 1921, 2, № 5—8, с. 44—48.

Далее «те запасы хлористого алюминия иностранного происхождения, которые имелись у нас, были употреблены на одном из военных заводов для бензинизации солярового масла и керосина, и выработанный там бензин питал некоторое время наши аэропланы»¹. Нефть играет решающую роль в развитии производительных сил общества. Н. Д. Зелинский это остро чувствовал и всю свою энергию и опыт ученого посвятил решению проблемы исследования нефтей и разработке рекомендаций по их квалифицированной переработке.

Нефть представляет смесь углеводородов с другими органическими соединениями, содержащими в своем составе азот, серу и кислород. Состав и внешний вид нефтей различных промыслов значительно отличаются друг от друга. Бакинская нефть — бурая подвижная жидкость, нефть Мангышлака — темная, вязкая масса, застывающая при минусовых температурах. Одни нефти имеют характерный запах углеводородов, другие пахнут сероводородом, третьи имеют сладковатый запах. Но неизменно в нефтях одно — наличие трех групп углеводородов: нафтенных, ароматических и парафиновых. Соотношение этих групп между собой и определяет тип нефтей. Особенностью нефти является ее оптическая активность.

Нефть, добытая из недр, лишь сырье для получения из нее необходимых народному хозяйству продуктов, топлива. Прежде всего ее необходимо обезводить, так как она содержит значительный процент влаги. Удаление влаги далеко не простая процедура и требует больших расходов энергии. Но и после этого нефть еще только сырье, а не готовый продукт. Она должна пройти первичную и вторичную переработку. К первой относится фракционирование ее перегонкой на бензиновую, керосиновую и другие высококипящие фракции. Вторичные процессы переработки связаны с изменениями структуры углеводородов, входящих в отдельные фракции.

По мере развития техники менялось отношение к нефти, менялись условия ее переработки. Первая нефть на Руси была привезена Ивану Грозному из Ухты как некая диковина. Потом ее стали употреблять для освещения в виде керосина — фракции, кипящей при температуре до 150°C. Затем для этой цели применяли высококипящие продукты, а бензин являлся отбросом. С развитием авиации и автомобилестроения бензин стал основным продуктом нефтепереработки. А развитие химической и фармацевтической промышленности потребовало интенсификации вторичной переработки нефтей.

Имея на вооружении только пирогенные процессы, нефтехимия не могла обеспечить решение этих задач. Дальнейший прогресс в этом направлении мог быть достигнут только на ос-

¹ Зелинский Н. Д. О бензинизации нефтяных продуктов. — Нефть и сланц. хоз. 1921, 2, № 5—8, с. 44—48.

нове каталитических превращений углеводов. Многие годы работы Н. Д. Зелинского были посвящены синтезу углеводов, исследованию их свойств и превращений в присутствии катализаторов. Он и его ученики доказали, что от простейшего углеводорода — метана можно перейти к ацетилену, а от него — к ароматическим углеводородам. Последние при гидрировании можно превратить сначала в нафтеновые углеводороды, а затем опять либо в ацетилен, либо в ароматические соединения. Эти превращения углеводов имели не только научный интерес, но и конкретное практическое значение. Так Н. Д. Зелинский создал новое направление в нефтепереработке и нефтехимии.

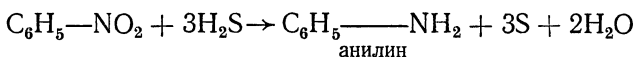
Интенсивная работа в этом направлении проводилась еще в петроградской лаборатории Н. Д. Зелинского. Здесь он детально исследовал разложение нефтей различных месторождений и продуктов их переработки при нагревании и под действием различных катализаторов. Результаты экспериментов проверялись, а затем внедрялись на бакинских нефтеперерабатывающих заводах с целью получения различных нефтепродуктов. Ученый показал, что сырую нефть и бензин нецелесообразно подвергать термической переработке, так как при этом содержащиеся в нефти смолистые вещества подвергаются глубокому разложению углеводов, что приводит к закоксовыванию реактора. Гораздо более эффективно протекает процесс переработки нефти под действием катализаторов. В 1915 г. Н. Д. Зелинский писал: «...окиси металлов, а в особенности окиси титана, цинка и алюминия, введенные в трубки, в которых происходит разложение, играют роль катализаторов, благоприятствующих течению реакции в сторону дегидрогенизации углеводов; окислы эти понижают температуру реакции на 50—100°C и этим, задерживая процессы глубокого распада, повышают выходы на ароматические углеводороды, среди которых толуол всегда преобладает количественно над бензолом»¹.

В качестве катализаторов крекинга, кроме оксидов металлов, Н. Д. Зелинский применял также алюмосиликаты, предварительно обработанные кислотой для увеличения их пористости. В чем же состоит отличие термического и каталитического крекинга? Термический крекинг, как показал ученый, хотя и дает большой процент олефиновых углеводов, все же уступает каталитическому по разнообразию олефинов и парафинов разветвленного строения. Если в первом случае получаются в основном олефины с концевой двойной связью, то во втором — наиболее желательные с точки зрения антиде-

¹ Зелинский Н. Д. Почему не следует при пирогенетическом разложении нефти пользоваться железными ретортами. — ЖРХО, 1915, 47, с. 1807.

тонационных свойств олефины с внутренним расположением двойной связи. Термический крекинг не дает разветвленных углеводородов (если, конечно, они не содержались в исходном сырье), а каталитические продукты богаты ароматическими углеводородами и сильно разветвленными изомерами даже в случае переработки материала, целиком состоящего из углеводородов нормального строения.

Источником ароматических углеводородов в течение всего XIX и в начале XX в. служила каменноугольная смола, являющаяся побочным продуктом коксохимического производства. Интересно, что до середины XIX в. каменноугольная смола вообще не находила применения. Положение резко изменилось после открытий ряда ученых. В 1825 г. М. Фарадей обнаружил бензол в продуктах перегонки каменного угля и описал его свойства. В 1834 г. немецкий химик Э. Мичерлих превратил бензол в нитробензол. И наконец, известный русский химик Н. Н. Зинин в 1842 г. восстановил ароматические нитросоединения в амины:



Анилин — важнейшее вещество в химии синтетических красителей. Неудивительно, что после этих открытий каменноугольная смола из отходов превратилась в важнейшее сырье бурно развивавшейся анилиноокрасочной промышленности. Нередко процесс сухой перегонки каменного угля проводили не столько для получения кокса, сколько ради получения бензола, толуола и других ароматических углеводородов. Непрерывный рост анилиноокрасочной промышленности, а за ней и возникновение фармацевтической и других отраслей промышленности повысили спрос на ароматические углеводороды до небывалого уровня.

В условиях резкого увеличения во время войны расхода толуола коксохимическая промышленность России, производившая только 15% мирового объема каменноугольной смолы, не смогла справиться с поставками этого углеводорода в нужных количествах. Пришлось искать новые источники ароматических углеводородов. Наиболее подходящим для этого оказалась нефть, состоящая, как известно, в основном из углеводородов самого различного строения. Кроме того, ароматизация нефти необходима и для решения другой задачи — улучшения антидетонационных свойств моторного топлива.

Чтобы глубже понять роль процессов нефтепереработки в улучшении качественных показателей моторного топлива, нужно сопоставить антидетонационные свойства углеводородов со строением их молекул. Наилучшим моторным топливом будет бензин, имеющий в своем составе значительный процент ароматических углеводородов.

Таким образом, многие важнейшие отрасли промышленности заинтересованы в получении ароматических углеводородов. Как же увеличить их производство? Существуют два принципиально разных пути. Первый из них — извлечение с помощью очень тщательной перегонки гомологов бензола, содержащихся в исходной нефти. Этим путем шел В. В. Марковников в своих исследованиях (конец XIX в.). Во время войны некоторые заводы получали толуол именно перегонкой нефти. Наиболее подходящими оказались нефти Майкопского и Грозненского месторождений. В 1915 г. в Грозном и Екатеринодаре (ныне Краснодар) были построены первые заводы по получению толуола из нефти. Производительность этих заводов была невелика — около 50 т в месяц в пересчете на мсонитротолуол.

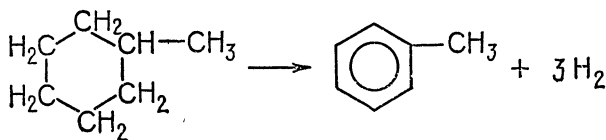
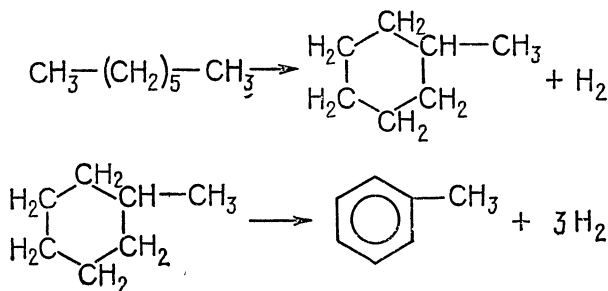
Второй путь — превращение нефти в ароматические углеводороды, т. е. ее химическая переработка методами пиролиза или крекинга. Наиболее ранние работы по получению ароматических углеводородов пиролизом нефтяных фракций, а также первое промышленное осуществление этого процесса были проведены в России. Еще в 1878 г. А. А. Летний показал, что при нагревании нефти и нефтепродуктов до 700—750°C происходит их разложение с образованием газообразных, жидких и твердых веществ, среди которых в больших количествах находятся ароматические углеводороды. В 1880 г. В. М. Руднев выделил ряд производных бензола, в том числе и толуол из газа, получившегося пиролизом нефти в ретортах в присутствии воды. В 90-х годах XIX в. инженер-технолог А. Н. Никифоров сконструировал специальную реторту для ароматизации нефти под давлением.

В первых годах XX в. началось сотрудничество А. Н. Никифорова и Н. Д. Зелинского, приведшее к усовершенствованию способа переработки нефти. Ученые вместе с лаборантом Д. Ф. Кашириным тщательно определили выходы различных ароматических углеводородов и повысили в них содержание бензола и толуола. Результаты работы позволили запустить около г. Кинешмы завод по производству ароматических углеводородов из нефти и продуктов ее переработки. Однако дальнейшее развитие в России этой отрасли химической промышленности тормозилось сильной конкуренцией со стороны иностранных фирм. Только острый дефицит ароматических углеводородов во время первой мировой войны заставил вновь обратить внимание на пиролиз нефти. Основным источником толуола — каменноугольной смолой владела Германия. Поэтому вопрос о поисках нового источника этого вещества, по словам Николая Дмитриевича, был вопросом животрепещущим. Он предложил метод получения толуола из нефти, исходя из того, что между каменноугольной смолой и нефтью существуют общие химические черты. Задача состояла в осуществ-

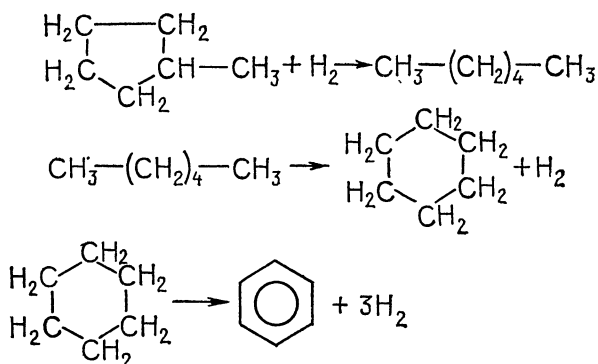
влении каталитической дегидрогенизации нефтепродуктов.

При каталитическом риформинге нефтяное сырье в смеси с водородом пропускают через слой катализатора при температуре около 500°C и давлении $15 \cdot 10^5$ — $20 \cdot 10^5$ Па. Долгое время в качестве катализаторов использовался оксидоалюмомолибденовый катализатор. Недавно были получены более специфические катализаторы, содержащие платину на глиноземе или алюмосиликате. При риформинге почти все циклопарафины превращаются в ароматические углеводороды, а некоторые из парафинов могут претерпевать изомеризацию и гидрогенолиз:

Сегодня риформинг — способ переработки нефтепродуктов с целью получения высокооктановых автомобильных и авиационных бензинов, ароматических углеводородов. Основными в каталитическом риформинге являются реакции, ведущие к образованию ароматических углеводородов: дегидрирование шестичленных циклопарафинов, дегидроциклизации парафинов и дегидроизомеризации пентаметиленовых углеводородов.



Пятичленные циклопарафины в этих условиях превращаются в парафины, которые в итоге дают ароматические углеводороды:



Применив этот прием для дегидрогенизации нефтяной фракции, куда входит метилциклогексан, Н. Д. Зелинский получил смесь, содержащую толуол.

Таким образом, исследования по дегидрогенизационному катализу привели к эффективному способу облагораживания нефтей, что позволило создать новые отрасли нефтехимии, в частности толуольной промышленности.

В годы первой мировой войны метод Зелинского помог решить задачу обеспечения военной промышленности толуолом, который шел для получения взрывчатых веществ. В 1942 г., тяжелою для нашей страны, Николай Дмитриевич вновь вернулся к проблеме толуола и предложил метод его получения на основе бензола и метана.

Н. Д. Зелинский считал нефть драгоценным даром природы, который следовало бы беречь для лучшего социального будущего человечества. Нефть в период становления Советской власти и в начальный период индустриализации использовалась преимущественно как топливо, что, по мнению Н. Д. Зелинского, было недопустимо: «Природа создала нам циклические и иные ценные формы, которыми так богата наша нефть, и поэтому химику всегда очень трудно примириться с тем, что он видит, когда сжигаются нефтяные углеводороды в различных топках»¹. Главную задачу Н. Д. Зелинский видел в разработке методов использования углеводородов нефти для получения новых продуктов.

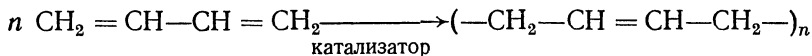
В своих работах Николай Дмитриевич показал громадные потенциальные возможности углеводородов нефти. Так, на их

¹ Зелинский Н. Д. Нефть и ее углеводороды как источник для производства высших химических ценностей. — Известия, 1931, 30 июня, № 178.

основе был разработан метод получения кислородсодержащих соединений (кислот, спиртов, альдегидов, кетонов), гетеросоединений (серо-, азот-, галогенсодержащих). Это создало основу нового направления нефтехимии — нефтехимический синтез. Среди многочисленных работ Н. Д. Зелинского по нефтехимическому синтезу отметим ту, которая была посвящена наиболее актуальному вопросу первых пятилеток — получению синтетического каучука. На этой работе стоит остановиться подробнее, так как она решала одну из проблем индустриализации страны тех лет.

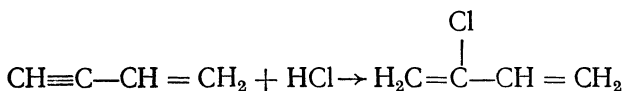
В начале 30-х годов Н. Д. Зелинский организывает в Московском университете лабораторию, в которой изучаются новые методы синтеза каучукоподобных веществ и способы переработки побочных продуктов производства каучука.

В эти годы один за другим вступали в строй заводы по производству синтетического каучука по методу Лебедева. Как известно, исходным веществом для синтеза каучука служил этиловый спирт, получаемый из пищевого сырья (например, картофеля). Представлялось очень заманчивым использовать дешевое непивное сырье. В лаборатории Н. Д. Зелинского уже в начале 30-х годов начались работы по превращению продуктов переработки нефти в каучук. Наиболее перспективным оказался следующий путь: $C_4H_{10} \rightarrow C_4H_8 \rightarrow C_4H_6$. Полученный бутадиен далее превращается в каучук по схеме, аналогичной той, что используется в способе Лебедева:



Это направление особенно широко развивается в последние десятилетия.

Одновременно с этими работами ученые различных стран изыскивали способы получения каучука и из углеводов других классов. Один из новых путей производства каучука нашли химики американской фирмы «Дюпон». В 1931 г. они сообщили, что в качестве исходного вещества был использован ацетилен, но подробности всего процесса не освещались. Задачу выяснения условий полимеризации ацетилена в каучук поставили перед собой Н. Д. Зелинский и независимо от него ленинградские химики во главе с А. Л. Клебанским. В результате упорной работы было выяснено, что важнейшей стадией получения каучука является превращение ацетилена в димер — бутенин, или винилацетилен $\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2$. Этот процесс происходит в присутствии катализатора — хлорида меди (I). Наиболее интересным производным бутенина оказался 2-хлорбутадиен-1,3, или хлоропен:

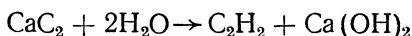
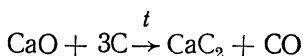
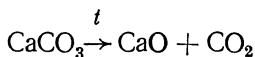


Реакция идет по правилу Марковникова. Полученное бесцветное вещество с эфирным запахом по своему строению очень напоминает изопрен $\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$, являющийся



ся мономером природного каучука. Хлоропрен очень легко полимеризуется.

После завершения лабораторных исследований встал вопрос о строительстве завода по производству хлоропренового каучука. По замыслу Н. Д. Зелинского исходными веществами промышленного процесса должны быть известняк, уголь и каменная соль NaCl (для получения хлороводорода). Процесс состоит из нескольких стадий:

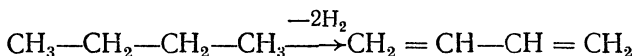


Далее бутенин превращается в хлоропрен, а тот — в каучук.

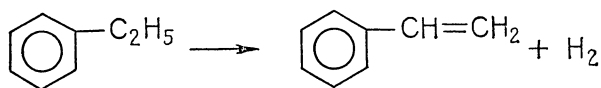
На основании результатов работ по полимеризации хлоропрена был спроектирован завод. Его начали строить в Ереване в 1934 г. В марте 1940 г. основные цехи дали первую продукцию. В честь древнего названия Армении, страны Наири, советский хлоропреновый каучук называли наиритом.

Научное значение синтеза хлоропренового каучука заключалось в том, что в качестве мономеров искусственного каучука, помимо диенов, подробно изученных С. В. Лебедевым, был использован ацетилен — простейший углеводород с тройной связью.

Синтезировав новый вид каучука, который в известной степени был конкурентом каучука, предложенного С. В. Лебедевым, Н. Д. Зелинский решил усовершенствовать метод Лебедева. Используя способ каталитической дегидрогенизации парафиновых углеводородов, Николай Дмитриевич и его ученики разработали метод получения бутадиена на основе дегидрирования бутана:



Этот способ значительно проще и дешевле способа получения бутадиена через этиловый спирт. Позднее он стал единственным способом производства бутадиена, а также другого ценного мономера — стирола:



В заключение обзора исследований Н. Д. Зелинского в области полимерных материалов следует отметить еще один вид синтетического каучука — тиокола. Этот продукт был получен Н. Д. Зелинским при реакции конденсации этилена с серой. Тиокол представляет собой тип полисульфидного каучука. Он обладает очень ценным качеством — малой растворимостью в органических растворителях, что сделало его незаменимым для прокладок и трубопроводов, контактирующих с бензином.

Перечень работ Н. Д. Зелинского в химии нефти будет неполным, если мы не коснемся еще одной важной стороны его вклада в развитие этой ветви науки и отрасли индустрии, а именно освоения методов анализа нефтепродуктов. Без них сейчас трудно представить себе современную науку о химии нефти и углеводородов вообще. В первую очередь остановимся на методах разделения углеводородов. В лаборатории Н. Д. Зелинского была разработана ректификация углеводородов, или, как называл сам автор, метод точной разгонки углеводородных смесей. Значимость этого метода трудно недооценить, так как температура кипения индивидуальных соединений в такой сложной смеси, как нефтепродукты, является практически единственным параметром, позволяющим выделить их или как индивидуальное соединение, или как смесь близких по свойствам соединений. Для разделения смесей углеводородов был сконструирован новый вид ректификационной колонки. Она состоит из куба-испарителя, который подогревается, собственно колонны с насадкой, конденсатора и сборника продуктов разгонки. Образующиеся в кубе-испарителе пары проходят через колонну снизу вверх, контактируя со стекающей по насадке жидкостью. Разделение жидких смесей углеводородов при таком способе основано на диффузионном обмене между жидкостью и паром. По такому принципу в настоящее время работают практически все промышленные установки в химической и нефтехимической промышленности.

Совместно с Г. С. Ландсбергом Николай Дмитриевич ввел новый оптический метод исследования углеводородов — метод комбинационного рассеивания¹. В его основу положено свойство углеводородов рассеивать световые волны. В отличие от метода инфракрасной спектроскопии этот вид анализа осуществляется в мягких условиях и не сопровождается деструкцией исследуемых молекул. Таким образом, в сочетании с дру-

¹ Зелинский Н. Д., Ландсберг Г. С. Оптический метод исследований углеводородов. — ОХН, 1941, № 1, с. 9—12.

гими методами этот способ исследования углеводов дает ясную картину состава нефтепродуктов.

Используя методы каталитической химии, Николай Дмитриевич предложил оригинальную методику анализа состава нефтей. Методика анализа нефти разделялась на следующие стадии:

1. *Фракционирование нефти.* Выделяют бензиновую фракцию ($t_{\text{кип}} = 150^{\circ}\text{C}$) и затем шесть высококипящих фракций с температурой кипения до 240°C . По коэффициентам преломления и анилиновым пробам качественно устанавливают присутствие ароматических углеводов во всех фракциях. Методом сульфирования определяют количественное содержание ароматических соединений.

2. *Определение гексагидроароматических углеводов методом дегидрогенизационного катализа.* Катализ ведется в проточном реакторе в присутствии катализатора Pt (активированный уголь, температура в реакторе 310°C). Дегидрирование проводится до установления постоянства состава катализа. О происшедшем дегидрировании судят по количеству выделившегося водорода и анилиновой пробе. По содержанию ароматики в различных фракциях нефти Н. Д. Зелинский выдал рекомендации о направленности ее использования для получения красителей и фармацевтических препаратов.

В заключение следует сказать, что анализ нефтей за последние годы, безусловно, совершенствовался. Стали использоваться современные спектральные и хроматографические методы. Но схема и методика анализа, предложенная Н. Д. Зелинским, по-прежнему актуальна.

Николай Дмитриевич проявлял удивительную дальновзорность в перспективах химии нефти. Еще 50 лет назад он сказал слова, которые предвосхитили разразившийся в наше время энергетический кризис: «...громадными запасами нефти обладает наш Союз. Но, товарищи, все-таки эти запасы не беспредельны, и когда-нибудь нефти у нас не станет, как не станет во всем мире»¹. В своем прогнозе он исходил из той точки зрения, что «нефть образовалась из материнского вещества организмов, а беспредельных масс этого материала в природе нет»². Вот поэтому проблема происхождения нефти занимает в работах Николая Дмитриевича такое почетное место.

ЗАГАДКА ПРОИСХОЖДЕНИЯ НЕФТИ

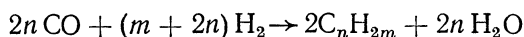
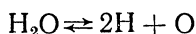
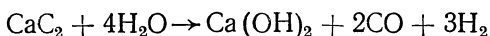
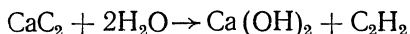
Проблема происхождения нефти — одна из самых загадочных страниц науки о Земле. Нет ни одного из научных вопросов, которые вызвали бы столь ожесточенные и порой непримире-

¹ Зелинский Н. Д. Нефть — источник химических ценностей. — Известия, 1931, 28 июня, № 176.

² Там же.

мые споры как среди геологов-поисковиков, так и среди нефтепереработчиков, химиков, астрономов, биологов. И нет ни одной из научных проблем, которая бы объединила в попытках ее решить людей столь различного профессионального круга. Вопрос происхождения нефти неоднократно привлекал внимание ученых. Сформировались две диаметрально противоположные точки зрения на происхождение нефти — органическая и неорганическая теории. У истоков формирования этих точек зрения стоят два представителя отечественной науки — Д. И. Менделеев и Н. Д. Зелинский. Их взгляды на развитие представлений в химии всегда дополняли и развивали друг друга. Н. Д. Зелинский неоднократно признавал влияние и роль Д. И. Менделеева в формировании своего мировоззрения как химика. Д. И. Менделеев одним из первых признал значимость работ Н. Д. Зелинского для будущего отечественной науки. Оба они внесли большой вклад в становление нефтехимии. У них было только расхождение во взглядах на происхождение нефти.

Д. И. Менделеев разработал гипотезу неорганического происхождения нефти, основанную на реакции воды с карбидами металлов в глубинных зонах земли, куда вода проникает по трещинам в земной коре. Близкую к взглядам Д. И. Менделеева точку зрения высказал В. Д. Соколов. Он выдвигал гипотезу о космическом происхождении нефти. В пользу этих гипотез говорили и экспериментальные лабораторные данные. Н. Д. Зелинский признавался, что «химику гораздо легче теоретически представить вполне правдоподобную картину всех стадий реакций, ведущих, исходя из карбидов металлов и разложения их водой, к нефтяным углеводородам»¹. В общем упрощенном виде это может быть представлено так:



Такие процессы могут происходить в зоне высоких температур ($\sim 300^\circ\text{C}$) и при давлении $\sim 10 \cdot 10^6$ Па. Исходя из этого, нефть может формироваться в глубинах, близких к мантии Земли. Затем она мигрировала на земную поверхность по глубинным разломам. Соответственно нужно вести и поиск нефти. Запасы нефти, исходя из данной гипотезы, огромны, трудно поддающиеся учету. При всей своей внешней простоте и определенности эта гипотеза как у нас, так и за рубежом с большим трудом получает права гражданства.

¹ Зелинский Н. Д. Акад. В. И. Вернадскому к пятидесятилетию научной и педагогической деятельности. М., 1936, с. 875—882.

Николай Дмитриевич Зелинский, несмотря на, казалось бы, неотразимые доводы неоргаников, занял позиции сторонников органической теории. Нефть согласно органической гипотезе произошла из растительных и животных остатков, которые скапливались в течение миллионов лет и под давлением пород, радиоактивного излучения и теплоты превращались в углеводороды. Следовательно, и процесс образования нефтей должен проходить в поверхностных осадочных породах, которые наиболее благоприятны к накоплению осадков органического происхождения. Преобразование органических осадков представляет сложный химический, биохимический и микробиологический процесс. Запасы нефти конечны, как конечны запасы органического вещества в породах.

Как мы видим, даже поверхностное сравнение этих двух точек зрения на происхождение нефти показывает их различие. Каковы же позиции спорящих сторон? Неорганики утверждают, что нефть — продукт глубинных процессов преобразования неорганического материала, искать ее нужно в зоне проявления глубинных процессов, запасы нефти бесконечны. Органики доказывают, что нефть — продукт преобразования остатков органического материала в поверхностных слоях, искать ее следует в осадочных породах, запасы нефти ограничены.

Сторонники органической теории по праву считают Н. Д. Зелинского одним из ее основателей, хотя он пришел к этой проблеме позже, чем утвердились полярные точки зрения на происхождение нефти, так как только его экспериментальные данные дали в руки органиков фактический материал в пользу их доводов. Признав наличие в активе неоргаников достоверным эксперимент, Николай Дмитриевич занял бескомпромиссную позицию сторонников теории, которая в пользу своих доводов имела лишь общие рассуждения. Он, как никто другой, понимал сложность процессов, протекающих в геологических масштабах планеты. Диапазон его научных интересов велик: это биология, химия, техника, медицина и др. Поэтому, став на сторону органиков, Николай Дмитриевич начал с эксперимента. Только прямой эксперимент — синтез нефтеподобных веществ из остатков растительного происхождения — мог быть убедительным подтверждением позиций органиков.

Н. Д. Зелинский полагал, что основными источниками поступления органического материала в осадочные породы могли быть сапропелиты¹ (илы), которые в период формирования этих слоев накапливались на дне океана, занимавшего боль-

¹ Название *сапропелит* произошло от названия илистых отложений, из которых он образуется; сапропелей — от греч. *сапрос* — гнилой, *пелос* — ил, грязь.

шую часть планеты. Для экспериментального подтверждения возможности образования углеводородов нефти из сапропелита Н. Д. Зелинский предпринял в 1913 г. поездку на озеро Балхаш, где были наиболее благоприятные условия для формирования осадка сапропелита. Действительно, юго-западная часть Балхаша, образующая залив Ала-Куль, является мелководным бассейном, практически изолированным от остального озера стеной береговых и плавающих камышей. В этом заливе обильно развиваются водоросли *Bortyosom Braunii*. Они сгоняются ветром к юго-западному берегу, здесь отмирают, частично опускаются на дно, а частично выбрасываются на берег и образуют со временем темно-бурое каучукоподобное вещество — сапропелит.

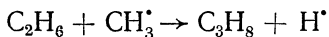
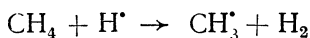
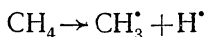
Исследования сапропелита продолжались с перерывами несколько лет. Определили, что сапропелит содержит 96% органических соединений, из которых 42% может быть извлечено органическими растворителями. Этот экстракт оказался смесью твердых карбоновых кислот, парафина и растительного воска. При сухой перегонке сапропелита, кроме газа и кокса, образуется деготь (до 63%). Если деготь подвергнуть разгонке, то можно получить бензин, керосин и парафин высокого качества. Тщательное исследование состава сапропелита показало, что в нем присутствуют те же типы углеводородов, что и в природной нефти, — ароматические, предельные и алициклические. Так же как и нефть, сапропелит проявляет оптическую активность. Эти результаты привели Н. Д. Зелинского к мысли, что сапропелит, горючие сланцы, а также холестерин, канифоль и другие природные продукты являются исходными веществами, из которых возникла нефть. Он ставит опыты по получению из этих веществ искусственной нефти, чтобы пролить свет на происхождение нефти.

Н. Д. Зелинский изучал превращения холестерина, пальмитиновой, стеариновой и олеиновой кислот, пчелиного воска, естественного и синтетического каучука. Исследования были предприняты с целью выяснения возможного влияния исходного вещества на природу синтетической нефти. Эти работы убедительно показали, что синтетическая нефть в зависимости от природы и исходного вещества обладает теми или иными особенностями, свойственными также и различным природным нефтям. Из холестерина был получен продукт, богатый легкими углеводородами, главным образом циклического характера, с шестичленным кольцом. Масляные фракции этого продукта также напоминали масла из нефти. Из жирных предельных кислот был синтезирован ряд парафинов. Олеиновая кислота дала очень сложную смесь, совершенно не содержащую парафина, но богатую непредельными углеводородами как алифатического, так и циклопентанового и циклогексанового рядов с небольшим содержанием ароматических угле-

водородов. Пчелиный воск дал главным образом жидкие и твердые алифатические углеводороды. Различные виды каучука превратились в смесь предельных алифатических и циклогексановых углеводородов.

Полученные результаты явились оригинальным и убедительным подтверждением теории органического происхождения нефти. Однако оставалось неясным, каковы же химические процессы, которые лежат в основе нефтеобразования в природе, и какие катализаторы могли способствовать протеканию этих процессов в природных условиях. Серия экспериментов показала, что реакции, которые может катализировать хлорид алюминия, способны протекать в том же направлении и в присутствии алюмосиликатов. Подводя итог исследованиям сапропелита, Н. Д. Зелинский писал: «Вопрос о возможном происхождении нефти из сапропелей... приобретает большой научный интерес. ...Сообщаемые мною материалы в достаточной степени, мне кажется, могут дать основания технике и промышленности принять меры к использованию как тех ценных продуктов, которые встречаются в готовом виде в сапропеле, так и тех, которые могут быть выделены из него сухой перегонкой»¹.

Николай Дмитриевич обратил внимание на тот факт, что, как правило, из недр земли в нефтесодержащих районах и на болотах, где интенсивно проходят процессы разложения органического материала, выделяется метан. Было очевидно, что метан — продукт органического происхождения и в определенных условиях он может явиться источником свободных радикалов, генерируя более высококипящие углеводороды:



Экспериментально доказано, что эти радикалы активно принимают участие в образовании полиметиленовых углеводородов. «Таким образом, метан как продукт распада и метаболизма органической молекулы может вновь стать источником, ведущим к усложнению химических форм и образованию сложных углеводородов»². Следовательно, углеводороды нефти могут образовываться не только из сложных продуктов распада, но и из простейших продуктов метаболизма, например

¹ Зелинский Н. Д. Несколько замечаний к вопросу о происхождении нефти. М., 1936, с. 875.

² Там же.

метана, т. е. по схемам «от сложного к простому» и «от простого к сложному».

Николай Дмитриевич придавал большое значение микробиологическим процессам, направленным на преобразование растительной клетчатки в углеводороды нефти, особенно на первой стадии формирования «протонефти». Эксперимент, поставленный им по исследованию влияния γ -излучения на углеводороды, доказал большое значение радиоактивных элементов в формировании нефти.

На всех стадиях образования нефти, по мнению Н. Д. Зелинского, активную роль играют контактные катализаторы, участвуя в реакциях дегидрирования, дегидроциклизации, гидрогенизации растительного материала и углеводородов.

Можно ли сегодня сказать, что эксперимент и доводы Н. Д. Зелинского утвердили гипотезу об органическом происхождении нефти как научное направление и дали ей возможность стать основой теории происхождения? На первый вопрос можно ответить утвердительно. При ответе на второй вопрос такой категоричности пока быть не может.

Сторонники неорганической теории дополнили свои доводы новыми экспериментами и новыми данными геологического поиска, с которыми нельзя не считаться.

Работы Н. Д. Зелинского в вопросе происхождения нефти получили активное развитие в настоящее время. Они явились основой экспериментальной геохимии осадочных пород. Нефтяная микробиология, радиационные методы являются не только аргументами в научном споре, но и конкретными методами, направляющими поиск нефти — природного богатства нашей страны.

ГЛАВА НАУЧНОЙ ШКОЛЫ

Великая Октябрьская социалистическая революция позволила Н. Д. Зелинскому продолжить не только научную, но и педагогическую деятельность. Он читает курс органической химии, руководит работами студентов и сотрудников. Благодаря революции в университет смогли поступить те, кто раньше был лишен возможности получить образование. В аудиториях и лабораториях появились рабочие, красноармейцы, крестьяне. Формировалась новая, советская интеллигенция. Желание учиться у пролетарского студенчества было огромно. Н. Д. Зелинский всегда отмечал, что одним из величайших завоеваний Октября является широкое распространение знаний среди народа и, как следствие этого, резкое ускорение научного и технического прогресса общества.

Каким же видели Н. Д. Зелинского студенты 20—30-х годов? Вот как описывает лекцию профессора один из его вы-

дающихся учеников, ставший известным ученым, — Я. Т. Эй-дус: «Н. Д. Зелинский выходит через левую дверь лекционной. Замерли все, устремив к нему жадные взоры. Выше среднего роста, с седыми усами и бородкой на тонком одухотворенном лице и кудрями, которые выются по вискам и затылку из-под черной шапочки. Ассистент зажигает горелку, стоящую на кафедре. Зелинский кладет тетрадь в черной обложке, раскладывает ее, водворяет пенсне на нос и, устремив поверх наших голов взор серых мудрых очей, в тридцатый раз начинает читать свой курс... Медленно льется его речь без внешних эффектов и фраз, вольно и плавно»¹.

Рабочий день Н. Д. Зелинского был очень напряженным. С утра он читал лекции, проводил лабораторные занятия со студентами, давал многочисленные консультации заводским инженерам и работникам главков и наркоматов. Во второй половине дня Н. Д. Зелинского можно было увидеть за лабораторным столом, проводящим опыт или обсуждавшим с сотрудниками полученные результаты. В этом плотном графике находилось время и для духовной жизни. Интересы Н. Д. Зелинского и за пределами его научной и общественной деятельности отличались необыкновенной широтой и разнообразием. Он глубоко понимал и ценил литературу, музыку, театр. На его рабочем столе рядом с химическими журналами лежали томики Л. Н. Толстого, Н. В. Гоголя, Ф. М. Достоевского. Его любимыми композиторами были Л. Бетховен, П. И. Чайковский, С. В. Рахманинов. Ученого нередко можно было видеть в театре, но чаще всего в Художественном академическом театре. Как правило, увиденную пьесу, прочитанную книгу обсуждали всем коллективом в лаборатории. Именно здесь ученики Н. Д. Зелинского получали первые нравственные уроки, учились понимать и ценить прекрасное. Труды Н. Д. Зелинского показывают глубину и прозорливость мысли, но не в силах передать обаяние его личности, его стиль общения, тот особый творческий настрой, который он умел создать.

В лаборатории Н. Д. Зелинского начинали свою самостоятельную деятельность многие выдающиеся ученые. Н. Д. Зелинский воспитывал в своих учениках лучшие качества подлинных ученых: патриотизм, честность и принципиальность, научную скромность и товарищескую взаимопомощь, принципиальную требовательность к себе и своим коллегам.

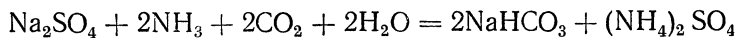
В статье известного советского химика Б. М. Беркенгейма, посвященной 90-летию Н. Д. Зелинского, охарактеризовано, как критично и в то же время объективно относился ученый к себе и окружавшим его людям: «Будучи сам человеком весьма скромным, никогда не любя выдвигать себя среди дру-

¹ См.: Лapidус А. Л., Локтев С. М., Терентьева Е. М. Яков Тевелевич Эйдуc. М., 1982, с. 12.

гих на первое место, Н. Д. Зелинский в свою очередь чрезвычайно неблагосклонно относится к нескромности, к самохвалству, к тщеславию, к шарлатанству. Ничем его нельзя больше рассердить, как такими чертами характера. Он сам весьма быстро и правильно оценивает действительную глубину и достоинства своего собеседника и, оценив его, начинает проявлять к понравившемуся ему человеку такое искреннее, дружеское расположение, симпатию, готовность к услугам и помощи, что этот собеседник с первого же раза расстается с Н. Д. Зелинским, как с близким другом, деликатным, благожелательным, щедрым. Зато и, наоборот, при грубости, нескромности и неискренности собеседника Н. Д. Зелинский хотя и никогда не ответит ему резко или оскорбительно, но сдержанность и молчание могут сразу дать почувствовать его собеседнику, что он понят и оценен по заслугам».

Н. Д. Зелинский был крупным ученым и педагогом, страстным пропагандистом химической науки. На базе лабораторий Н. Д. Зелинского создавались новые научные учреждения. Так, после переезда в 1934 г. Академии наук из Ленинграда в Москву Н. Д. Зелинский провел огромную работу по созданию Института органической химии в системе Академии наук. Ныне этот институт носит имя Н. Д. Зелинского.

Н. Д. Зелинский никогда не был кабинетным ученым. Его можно было встретить в заводском цехе и на руднике, в шахтах Донбасса и на балхашских залежах сапропелита. Он способствовал рациональному развитию химической промышленности СССР с максимальным использованием природных богатств. Большое внимание ученый уделял использованию местного сырья в новых промышленных районах. Одним из таких перспективных районов был, по мнению Н. Д. Зелинского, район залива Каспийского моря — Кара-Богаз-Гол. Главное его богатство — глауберова соль, или мирабилит, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Н. Д. Зелинский предлагает на базе этого месторождения развить производство соды и серной кислоты. Он проводит тщательные расчеты и в начале 30-х годов совместно со своими сотрудниками предпринимает экспериментальное исследование. За основу будущего процесса ученый выбрал наиболее прогрессивный непрерывный аммиачный способ производства соды французского химика Э. Г. Сольве. В применении к мирабилиту суммарный процесс выглядит следующим образом:

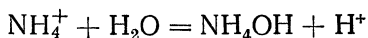


Побочным продуктом в таком процессе является сульфат аммония. Необходимо было превратить эту соль в серную кис-

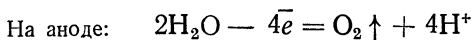
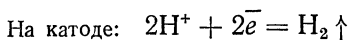
лоту и аммиак, чтобы производство соды стало безотходным, а значит, и экономически выгодным.

Электролизом сульфатов обычно получали сильнейшие окислители — персульфаты, соли надсерной кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Н. Д. Зелинскому удалось разработать оригинальный способ электролиза сульфата аммония для выделения не персульфата, а серной кислоты. Для этого он сконструировал специальный прибор, конструкция которого не позволяла выделяющемуся у катода аммиаку реагировать с серной кислотой. Рассмотрим процессы, происходившие в этом приборе.

Сульфат аммония как соль сильной кислоты и слабого основания частично гидролизуется, и ее раствор имеет кислую реакцию:



При пропускании электрического тока на электродах происходят следующие процессы:



В прикатодном пространстве растет концентрация гидроксида аммония, а в прианодном — серной кислоты. При небольшом нагревании усиливается процесс разложения гидроксида аммония:



Выделяющийся аммиак возвращается в производство. Таким образом, «задача разложения сернокислого аммония на аммиак и серную кислоту, как и следовало ожидать, является вполне выполнимой»¹.

С помощью другого оригинального устройства ученый добился получения серной кислоты и каустической соды NaOH при электролизе расплава глауберовой соли.

Подводя итог экспериментальным работам с природной глауберовой солью, Н. Д. Зелинский пишет: «Мы сделали лишь предварительную попытку использовать глауберову соль для выработки из нее столь ценных для промышленности продуктов, какими являются каустическая сода и серная кислота. Осуществление поставленной задачи столь привлекательно с научной точки зрения и столь полезно было бы для нашей промышленности, принимая во внимание исходный материал (карабогазский мирабилит) и возможную дешевизну электроэнергии, источником которой могли бы послужить

¹ Зелинский Н. Д. Собрание трудов. М., 1960, т. 4, с. 321.

водные богатства Кавказа и естественные газы Апшеронской области»¹.

Ученый много сделал для привлечения к научной работе инженеров, техников, передовиков производства. В начале 30-х годов он поставил вопрос об организации университета физико-химии и энергетики, задачей которого было бы повышение научного уровня заводских работников и вовлечение их в исследовательскую работу. Этот университет был создан при Политехническом музее и стал носить имя его организатора Н. Д. Зелинского. Академик В. Л. Комаров так охарактеризовал деятельность этого научного учреждения, просуществовавшего до 1949 г.: «Основная заслуга университета в том, что он дает возможность инженеру, доценту, профессору — всем, кто занимается физико-химией, расширять и углублять свои знания, обмениваться опытом, совместно изучать и разрабатывать важнейшие научные и народнохозяйственные проблемы»².

В университете повышали квалификацию инженерно-технические и научные работники. Они выполняли договорные работы для промышленных предприятий. Исследования велись самые разнообразные: изучались адсорбция и катализ, гальваностегия и коррозия, теория химической технологии и ее практическое приложение. Являясь почетным председателем ученого совета, Н. Д. Зелинский принимал непосредственное участие во многих работах слушателей университета. Деятельность университета не прекратилась и во время войны. Оставшиеся в Москве ученые успешно разрабатывали методы анализа сплавов, применявшихся в оборонной технике, изыскивали новые пути получения необходимых медицинских препаратов и лекарств из имевшихся органических химических материалов.

В 1934 г. научная общественность страны широко праздновала 50-летие научной и педагогической деятельности Н. Д. Зелинского. Отмечая его высокие научные достижения, Комитет по химизации СССР присудил ученому премию.

В лаборатории Н. Д. Зелинского были продолжены интенсивные поиски способов получения высокооктанового бензина из нефти и продуктов ее переработки, необходимого для нашей авиации. В эти же годы Н. Д. Зелинский организовал и возглавил химический сектор Всесоюзного института экспериментальной медицины им. А. М. Горького. Со своими учениками М. И. Ушаковым, К. А. Кочешковым и Н. И. Гавриловым он провел исследования по синтезу стимуляторов роста и впервые в нашей стране синтезировал гормоны. Начав эти

¹ Зелинский Н. Д. Собрание трудов. М., 1960, т. 4, с. 322—323.

² Зелинский Н. Д. Избранные труды. М., 1968, с. 622.

работы еще в Одессе, Николай Дмитриевич возвращался к ним на протяжении всей своей жизни.

В одной из своих работ Н. Д. Зелинский писал: «Среди всех искусств искусство наблюдать есть самое трудное, тут важны не только всесторонние знания, но необходима и широкая опытность, так как при наблюдении какого-нибудь явления не достаточно только видеть его, надо расчленить явление и познать в каком отношении части находятся к целому»¹.

Николай Дмитриевич обладал этим качеством. В полной мере оно проявилось уже в его первой работе, посвященной изучению природы сероводородного брожения в Черном море (1893 г.). За частным фактом — аномально высоким содержанием сероводорода в водах Черного моря — Н. Д. Зелинский увидел связь «между жизнедеятельностью микроорганизмов и определенным течением химических реакций»². За исходную гипотезу причины образования сероводорода Николай Дмитриевич взял положение, что подобного рода процесс является следствием деятельности ферментов. Проведенные исследования проб илов, взятых Н. Д. Зелинским, показали, что процессы преобразования илов обусловлены деятельностью анаэробных микроорганизмов. Эксперименты доказали, что сероводород выделяется даже в тех случаях, когда питательной средой для микроорганизмов является не мясной бульон, а раствор неорганических солей. Вывод из проведенной работы гласил: химические процессы, приводящие к генерации H_2S в водах Черного моря, есть следствие деятельности ферментов.

Почти все реакции в живых организмах ускоряются катализаторами-ферментами, или энзимами. И. П. Павлов называл их возбудителями жизни. Регулирование жизненных процессов в организмах животных осуществляется с помощью каталитических систем, содержащих в общей сложности несколько сот ферментов.

Исследования по выявлению роли ферментов в протекании жизненно важных процессов и природы этого явления стали одними из наиболее заметных работ Н. Д. Зелинского. Начав эти работы на первых этапах своего пути, Николай Дмитриевич неоднократно возвращался к ним на протяжении всей своей жизни. Показательно то, что наиболее завершенный вид они приобрели тогда, когда ученым окончательно было сформулированы основные закономерности каталитических реакций, инициируемых неорганическими катализаторами.

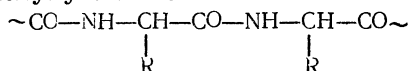
Ферменты представляют собой белковые вещества, которые обладают широким спектром каталитического селективного действия на различные процессы, протекающие в живом

¹ Зелинский Н. Д. Научное значение химических работ Пастера. — Уч. зап. МГУ, 1897, вып. 13, с. 1—27.

² Зелинский Н. Д. О сероводородном брожении в Черном море и Одесских лиманах. — ЖРХО, 1893, 25, с. 298—303.

организме. Основным итогом исследования Николаем Дмитриевичем биологических катализаторов явилось то, что он выявил много общего в эффекте их действия с характером протекания тех же процессов в присутствии неорганических катализаторов. Это открытие сыграло чрезвычайно важную роль в развитии биохимии в целом и особенно в биохимии белка.

В начале XX в. Ф. Гофмейстером и Э. Фишером была высказана мысль о полипептидной природе белковых веществ. Согласно этой теории аминокислоты, соединяясь друг с другом, образуют огромные нитеобразные цепи, представляющие собой макромолекулу белка:

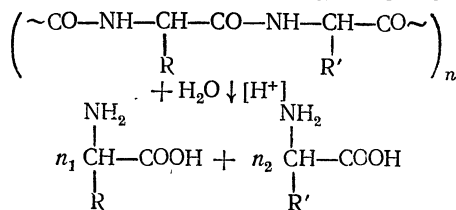


Знание структуры белка в конечном итоге означает научно обоснованный подход к пониманию биохимических процессов в природе. Николай Дмитриевич Зелинский считал, что основным вопросом биохимии белка является исследование его состава, т. е. тех аминокислот, которые являются «кирпичиками», «...из которых воздвигается здание белковой молекулы...»¹.

К началу 900-х годов биохимия белка переживала своеобразный кризис. Классический метод анализа белка Э. Фишера, давший разгадку сочетания аминокислот в белок, себя исчерпал. В основу метода Э. Фишера был положен гидролиз белковой молекулы ферментами до простейших аминокислот. Но по мере изучения структуры белковых тел выяснилось, что расшифровке поддаются лишь 60% аминокислот молекулы. Необходим был новый, более эффективный метод гидролиза.

В процессе исследования природы действия ферментов Николай Дмитриевич нашел много общего между ними и неорганическими катализаторами. Это дало возможность разработать новый метод гидролиза, в основе которого лежит катализ гидролитического распада макромолекулы белка на составляющие его аминокислоты в присутствии слабых кислот при длительном нагревании в автоклаве.

Сущность данного процесса, инициируемого слабыми кислотами при нагревании, состояла в гидролитическом распаде макромолекулы белка на составные аминокислоты:



¹ Зелинский Н. Д. Проблема белка. — Вестник АН СССР, 1952, № 3, с. 34.

Помимо информации о составе макромолекулы белка, это дало возможность впервые *in vitro* осуществить процесс, который в природных условиях осуществляется в присутствии ферментов. Это также позволило экспериментально подтвердить точку зрения И. П. Павлова на роль ферментов в деятельности пищеварительного тракта как катализаторов гидролитического распада пищи.

От анализа структуры отдельных макромолекул белка Николай Дмитриевич Зелинский предложил перейти к анализу белкового состава целых организмов. Ведь наш организм в конечном итоге представляет сумму различных комбинаций разнообразных макромолекул белка.

В лабораторных условиях в автоклаве подвергались гидролизу вначале перья, а затем тела птиц. Аналогично проводились опыты и с телами других животных. При гидролизе «...тело животного переходит в раствор и дает в результате разнообразную смесь аминокислот и других более простого состава соединений, которые образуются в конечном итоге каталитического расщепления белка всех органов животного и всех дериватов его белка»¹.

Такой подход от частного к целому характерен для всех работ ученого. В вышедшей в 1922 г. статье «Химический этюд о пчеле» Николай Дмитриевич писал: «Мне кажется, что на каждый организм с научной точки зрения можно до некоторой степени смотреть как на определенное химическое соединение комплексного характера... Правильное представление о химическом составе живого существа мы можем получить при исследовании только целого организма как он есть»².

От исследования частных фактов состава отдельных видов групп белковых молекул ученый смог перейти к обобщающим выводам о характере формирования макроструктуры белка. Так Николай Дмитриевич в 1927 г. впервые доказал присутствие в составе белка дикетопиперазина, наличие которого многими авторами приписывалось вторичным процессам циклизации при каталитическом гидролизе белка. Поводом для неправильного суждения об этом послужил тот факт, что не была понятна роль дикетопиперазина в формировании макроструктуры белка.

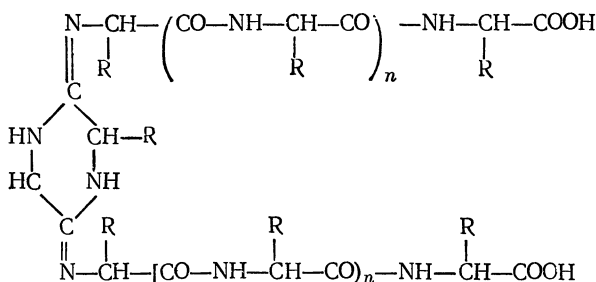
Н. Д. Зелинский и Н. И. Гаврилов показали, что связь между дикетопиперазином и аминокислотами, ответственная за формирование макроструктуры, имеет амидиновый характер³:
— $\text{HN} - \text{C} = \text{N} -$. В качестве прямого доказательства тому

¹ Зелинский Н. Д. Естественный и искусственный катализ белковых тел. — Временник обществ Х. С. Леденцова, 1914, 5, вып. 2, с. 48—61.

² Там же.

³ Зелинский Н. Д., Гаврилов Н. И. — Вестник МГУ, 1947, № 7, с. 52—61.

была предложена синтетическая модель звена макромолекулы белка:



Следует отметить, что это был первый пример в научной практике синтеза белковой молекулы из отдельных фрагментов в лабораторных условиях.

На основании данного эксперимента была предложена схема построения макромолекулы белка. Эта работа была отмечена в 1948 г. Государственной премией.

Самым ярким открытием нашего века является открытие строения дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК), сделанное Д. Уотсоном и Ф. Криком. Это открытие послужило основой развития нового направления биологии — «генной инженерии» — направленному формированию развития наследственности, придания организмам заранее заданных свойств. Это означает, что человек уже прикоснулся к тайне, называемой жизнью, что он может создавать новые существа, каких нет в природе. Решение этой грандиозной задачи могло быть выполнено только после работ Николая Дмитриевича Зелинского в области биохимии белка и ферментативного катализа.

Работы Н. Д. Зелинского по ферментативному катализу явились прообразом нового направления в каталитической химии — металлокомплексного катализа, сформировавшегося на пересечении химии металлоорганических соединений и энзимологии.

Огромные синтетические возможности, взаимосвязь с ферментативным катализом, экономическая эффективность обусловили формирование нетрадиционного направления в катализе, которое в будущем, вероятно, будет играть решающую роль в развитии производительных сил общества.

По прошествии более 30 лет Н. Д. Зелинский вновь вернулся к работам по биохимии. В этот период (1936 г.), когда он возглавил химический сектор Всесоюзного института экспериментальной медицины, Николай Дмитриевич осуществил синтез гормонов. Еще в своей первой работе по гидролизу белков им была высказана мысль об идентичности механизма действия ферментов и гормонов. Помимо конечного эффекта действия этих соединений, необходимо было показать и близость

их химической структуры. Теперь это было доказано экспериментально.

В эти же годы Николай Дмитриевич с академиком В. А. Насоновым исследует регенерацию конечностей у аксолотлей¹. Они пытались вызвать рост вторичных конечностей путем подсадки под кожу аксолотлей кусочка хряща, так как отмечено, что рост вторичной конечности совпадает с процессом распада материала хряща под тканью на составные аминокислоты.

Для подтверждения этого хрящ был подвергнут гидролизу. Полученный гидролизат вводился под кожу. Эффект был идентичен вводу целого хряща. «Таким образом, белок в процессе гидролитического распада выделяет более простые вещества, аминокислоты определенного строения, ближайшие безазотистые производные которых способствуют росту и развитию»².

Весьма интересна мысль, высказанная Николаем Дмитриевичем о роли витаминов в процессе старения организма: «...витамины являются, таким образом, промоторами ослабевших каталитически действовавших ферментов»³.

Интерес Николая Дмитриевича к биологическим процессам в организме не был ограничен только фиксацией явления; его работы были направлены и на активное вмешательство в патологические процессы организма. Так, мы уже упоминали высказывания Николая Дмитриевича о роли витаминов. Им же рекомендовано использование глюкозы для стимуляции биохимических процессов в организме. Им был выявлен химиотерапевтический эффект действия циклических жирных кислот. Толчком к этой работе послужили сведения из народной медицины о целебном действии жиров растительного и животного происхождения. Экспериментальным путем были выделены структуры кислот, обладающие бактерицидным эффектом действия. Например, хаульмугровая кислота оправдала себя как эффективное средство против проказы и туберкулеза.

Поиск физиологически активных веществ продолжали ученики Н. Д. Зелинского. Так, новое лекарство — цигерол, которое применяется как ранозаживляющее средство, синтезировала Л. С. Бондарь — одна из учениц Н. Д. Зелинского.

В мае 1940 г. научная общественность страны отметила 185-летие Московского университета и 175-летие со дня смерти М. В. Ломоносова. С докладом о жизни и деятельности М. В. Ломоносова выступил Н. Д. Зелинский. Затем состоя-

¹ Аксолотль — личинка хвостатого земноводного — тигровой амбистомы, похожей по внешнему виду на саламандру и обитающей в Северной Америке.

² Зелинский Н. Д. Проблемы белка. — Вестник АН СССР, 1952, № 3, с. 34.

³ Там же.

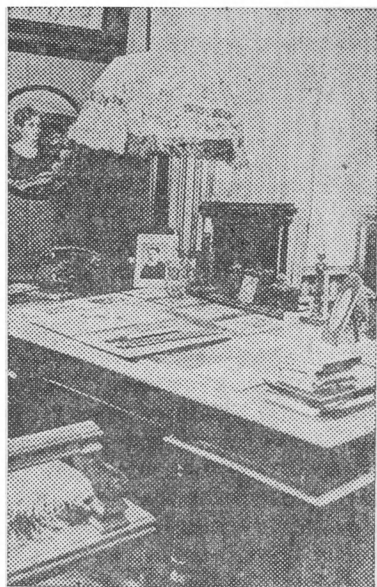
лось награждение ученых университета. За выдающиеся заслуги в области химии, а также в деле подготовки научных кадров Н. Д. Зелинский был удостоен высшей награды СССР — ордена Ленина.

29 марта 1941 г. в Доме ученых в Москве состоялось торжественное заседание, посвященное 80-летию со дня рождения Н. Д. Зелинского. Юбиляра чествовали виднейшие ученые страны: В. И. Вернадский, О. Ю. Шмидт, Д. Н. Прянишников, А. Е. Фаворский и др. За выдающиеся заслуги в разработке научных проблем по органической химии Н. Д. Зелинскому был вручен орден Трудового Красного Знамени.

22 июня 1941 г. началась Великая Отечественная война. Заводы, фабрики, научные учреждения эвакуировались в восточные районы нашей страны. По решению Совета Народных Комиссаров Н. Д. Зелинский с группой других ведущих ученых был эвакуирован в Северный Казахстан. Вместе с ним там находились В. И. Вернадский, С. С. Наметкин, А. Ф. Гамалея и другие ученые. В суровых климатических условиях Северного Казахстана Н. Д. Зелинский прожил два тяжелых года, но не прерывал научной работы. За крупные достижения в области получения высококачественного моторного топлива для авиации Н. Д. Зелинский в 1942 г. был удостоен Государственной премии первой степени, а в 1943 г. вместе с группой работников нефтяной промышленности награжден вторым орденом Трудового Красного Знамени.

В сентябре 1943 г. Н. Д. Зелинский вернулся в Москву и приступил к своим многочисленным обязанностям в университете и Академии наук СССР. Позднее он писал: «С радостью, которую трудно выразить словами, я вернулся в 1943 г. в Москву, в лабораторию... к своим ученикам и помощникам, ощущая сильный прилив творческих сил и страстную жажду творить»¹.

В 1945 г. страна отмечала 220-летие Академии наук. В связи с этим событием, а также за крупные успехи в области органической химии и в деле подготовки высококвалифициро-



Кабинет Н. Д. Зелинского.

¹ Зелинский Н. Д. Избранные труды. М., 1968, с. 631.



Мемориальная доска на квартире-музее Н. Д. Зелинского.

ванных кадров химиков Н. Д. Зелинскому было присвоено звание Героя Социалистического Труда с вручением ордена Ленина и Золотой медали «Серп и Молот».

В 1946 г. Н. Д. Зелинскому исполнилось 85 лет. Он был награжден третьим орденом Ленина. Несмотря на свой почтенный возраст, ученый продолжает активно трудиться. Исследования в области спироцикланов, ароматических углеводов, химии аминокислот и белка — вот круг его научных интересов в эти годы. За разработку нового метода получения ароматических углеводов Н. Д. Зелинский был удостоен Государственной премии второй степени.

6 февраля 1951 г. научная общественность страны широко отмечала 90-летие со дня рождения Н. Д. Зелинского. В Доме ученых в Москве состоялось торжественное объединенное заседание Академии наук СССР, Министерства высшего образования СССР, Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, Московского общества испытателей природы и Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева. Выступавшие отмечали, что имя Н. Д. Зелинского неразрывно связано с важнейшими достижениями советской химической науки, со всеми этапами ее становления, с организаций химических научных учреждений и промышленных предприятий. Н. Д. Зелинский своими исследованиями привлёк внимание ко многим важнейшим вопросам. Работы Н. Д. Зелинского составили целую эпоху в истории органической химии. За выдающиеся заслуги в области науки в связи с 90-летием со дня рождения и 65-летием научно-педагогической деятельности ученый был награжден четвертым орденом Ленина. 110-й школе Краснопресненского района Москвы было присвоено имя Н. Д. Зелинского.

Со школьниками Н. Д. Зелинского связывала давняя дружба. Он часто встречался с ребятами, помогал создавать в школах химические кабинеты. Н. Д. Зелинский помог организовать при Политехническом музее детскую техническую станцию, следил за ее работой. В 1951 г. он публикует в газете

«Правда» статью «Воспитывать у школьников любовь к науке и технике», где одним из первых ставит вопрос о политехнизации школьного образования.

Осенью 1952 г. здоровье Н. Д. Зелинского резко ухудшилось, и 31 июня 1953 г. его не стало. Ушел из жизни крупнейший ученый. Его работы вошли в золотой фонд отечественной и мировой химии. В истории развития органической химии нет другого ученого, кроме А. М. Бутлерова, чье влияние на развитие науки было бы столь всесторонним и плодотворным. В своей речи «Роль Академии наук в историческом развитии органической химии», произнесенной в 1945 г. на общем собрании Академии наук СССР, Н. Д. Зелинский сказал: «Зинин, Бутлеров, Менделеев — вот три имени, память о которых сохранится в сердцах тех, кому дороги успехи и величие науки в Советском Союзе»¹. Достоянное место в этом ряду занимает и Н. Д. Зелинский.

Советское правительство приняло меры по увековечению памяти Н. Д. Зелинского. Постановлением Совета Министров СССР от 17 марта 1953 г. был создан мемориальный музей Н. Д. Зелинского в доме, где долгие годы работал, а также жил ученый. Президиум Академии наук СССР раз в два года присуждает ученым за лучшие работы по нефтехимии премию им. Н. Д. Зелинского. Институт органической химии Академии наук СССР, созданный по инициативе ученого, носит имя Н. Д. Зелинского. Его имя присвоено одной из улиц Москвы.

¹ Зелинский Н. Д. Собрание трудов. М., 1960, т. IV, с. 503.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Жизнь и творческий путь Николая Дмитриевича Зелинского представляет интерес не только для истории науки. Биография ученого складывалась в атмосфере философских идей и общественных интересов передовой русской интеллигенции 60-х годов XIX в., когда происходило формирование нового типа отечественного ученого, кровно заинтересованного в коренном преобразовании жизни и в просвещении народа. Расцвет творческой личности ученого совпал с становлением нового общества, и его труд был посвящен социалистическому Отечеству. Поэтому биография Н. Д. Зелинского отражает этапы формирования нового типа отечественной интеллигенции.

Трудно в столь кратком обзоре отразить жизнь и деятельность Николая Дмитриевича Зелинского — ученого, чьи научные интересы затрагивали на первый взгляд такие полярные вопросы естествознания, как нефть и медицина, биология и промышленная технология переработки нефти, геология и органическая химия. Н. Д. Зелинский прежде всего был химиком. И химия предопределила круг интересов ученого. В газете «Советское студенчество» (1941, № 3, 4) Николай Дмитриевич писал: «Химия тесно связана с жизнью. Она представляет научную дисциплину, которая, пожалуй, более чем другие положительные знания, отвечает практическим запросам нашего социалистического Отечества».

Весь жизненный путь Николая Дмитриевича Зелинского был посвящен «приложению научных истин для создания разнообразных химических ценностей, полезных человечеству». Эти слова как нельзя полно отражают содержание и направленность всех работ ученого. Решая, казалось бы, конкретные повседневные задачи индустриализации страны, он видел за этим интересы всего человечества в целом. Поэтому его идеи продолжают жить в делах сегодняшних ученых и в повседневной жизни нашей промышленности.

Жизненный путь Николая Дмитриевича не был усеян лаврами. Многие теоретические положения, которые сегодня ка-

жуются простыми и очевидными, утверждались ученым в спорах и борьбе. Николай Дмитриевич был великим тружеником. Каждая из его работ — это большой труд, умноженный на талант и интуицию ученого. Практически невозможно в его жизни найти день, который бы не был заполнен трудом и заботами.

Лучшей памятью о Николае Дмитриевиче являются его труды, пережившие время, и ученики, которые продолжают дело учителя.

Главной заслугой Николая Дмитриевича перед отечественной наукой является создание школы химиков-органиков. Понятие «школа» подразумевает объединение ученых на одной идеологической платформе, работающих в одной области. Поэтому столь важна роль человека, ставшего во главе школы и взявшего на себя труд по объединению различных творческих личностей для выполнения одной задачи. Школа академика Н. Д. Зелинского внесла основной вклад в развитие отечественной химии и в создание передовой химической промышленности. Идеи, высказанные Николаем Дмитриевичем в области органической химии, катализа, биохимии, нефтехимии, материализовались в конкретные работы.

Научно-организационная деятельность Н. Д. Зелинского не знала границ. Многие действующие институты Академии наук СССР являются детищем ученого, предметом его постоянных забот.

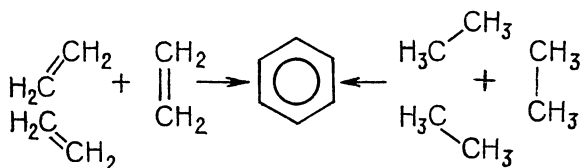
Судьба Николая Дмитриевича Зелинского завидна. Он видел при жизни воплощенные в металл свои идеи. Он получил народное признание. Дела и его мечты продолжают жить в сегодняшнем дне нашей Родины.

В 1984 г. советская наука отмечает знаменательную дату — 50-летие Института органической химии АН СССР им. Н. Д. Зелинского. Институт был создан при непосредственном участии ученого, в его стенах работают его ученики, да и само понятие «школа Зелинского» неразрывно связано с ИОХом, как его кратко называют все ученые мира.

В ИОХе идеи Николая Дмитриевича на природу каталитических процессов были четко оформлены в положениях мультиплетной теории катализа его учеником, академиком А. А. Баландиным. Это дало возможность создать ряд важных для народного хозяйства промышленных процессов.

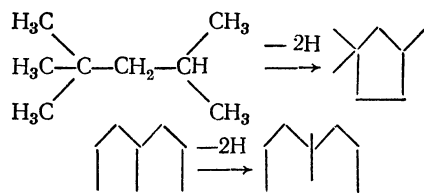
Отмеченный Н. Д. Зелинским эффект каталитического действия природных алюмосиликатов был в наши дни развит в работах академика Х. М. Миначева. Им было сделано одно из важнейших открытий в гетерогенном катализе — установлена высокая каталитическая активность синтетических алюмосиликатов-цеолитов. Была открыта способность ускорять в присутствии этих катализаторов одновременно такие различные, сопряженные в одном процессе реакции, как изомеризация, алкилирование, гидрирование и диспропорционирование. Это

положило основу новых методов одностадийных синтезов многих ценных продуктов, что очень упростило промышленную технологию и дало возможность получить значительный положительный эффект в народном хозяйстве. Использование цеолитных катализаторов позволило открыть принципиально новую реакцию — дегидроциклотримеризацию:

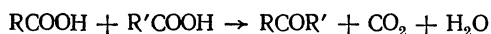


Работы Н. Д. Зелинского по синтезу углеводородов на основе СО и Н₂ развились в создание сотрудниками ИОХа каталитических процессов получения высокооктановых бензинов, церезина, спиртов и карбоновых кислот в присутствии цеолитных катализаторов.

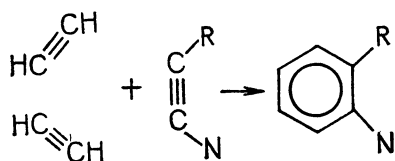
Исследование каталитических превращений углеводородов, начатые Николаем Дмитриевичем, были продолжены в стенах ИОХа его ближайшим учеником, академиком Б. А. Казанским. Так, с его именем связано открытие в 70-х годах реакции С₅-дегидроциклизации, имеющей большое практическое значение для разработанного Н. Д. Зелинским процесса риформинга:



Каталитические превращения функциональных органических соединений были предметом внимания на протяжении всей научной деятельности Зелинского. В 1969 г. ученик Николая Дмитриевича А. М. Рубинштейн был удостоен премии Н. Д. Зелинского АН СССР за разработку метода синтеза труднодоступных кетонов:



Е. С. Мортиков разработал метод тримеризации ацетилена и нитрилов в присутствии катализаторов в гетероциклические соединения:



Сотрудники ИОХа творчески развили работы, начатые Н. Д. Зелинским в области химии белка. Так, ими была выявлена зависимость структурных и функциональных характеристик белков от состояния их гидратной оболочки. Удалось не только понять тонкий механизм действия ферментов, но и направленно подойти к изучению их влияния на физиологическую активность. В ИОХе разработаны методы получения незаменимых α -аминокислот, белковых лекарственных препаратов.

Значительны успехи сотрудников ИОХа в развитии основного направления работ Н. Д. Зелинского — в органическом синтезе. Особого интереса заслуживают исследования нестабильных частиц (катиноидных, свободнорадикальных, карбеноидных) и малых циклов. Многолетние исследования показали возможность осуществления реакций сопряженного присоединения катиноидных частиц (R_3C^+ , RCO^+ , NO_2^+ , RS^+ и т. д.) и нуклеофильных реагентов (RON , RCN и т. д.) по двойным и тройным связям.

Работами члена-корреспондента АН СССР О. М. Нефедова создана новая область химии карбенов на основе реакций кето- и дигалокарбенов с различными непредельными и гетероциклическими соединениями. На основе этих работ возникла промышленная технология получения экологически чистых пестицидов.

Мы отметили лишь ряд работ сотрудников Института органической химии АН СССР им. Н. Д. Зелинского, которые могут быть примером творческого развития научного наследия ученого.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Арбузов А. Е. Избранные труды по истории химии. М., 1975.
2. Балезин С. А., Бесков С. Д. Выдающиеся русские ученые-химики. М., 1972.
3. Биографии великих химиков/Под ред. К. Хайнига. М., 1981.
4. Богатский А. В., Лазурьевский Г. В., Нирка Е. А. Н. Д. Зелинский. Кишинев, 1976.
5. Зелинский А. Н. Академик Н. Д. Зелинский. М., 1981.
6. Зелинский Н. Д. Избранные труды. М., 1968.
7. Нилов Е. И. Н. Д. Зелинский. М., 1964.

СОДЕРЖАНИЕ

От авторов	3
Начало пути	5
Преемник Марковникова	15
Работа в Петрограде	29
Скорость и точность	36
Химия драгоценного дара природы	44
Загадка происхождения нефти	56
Глава научной школы	61
Заключение	74

Михаил Михайлович Андрусев
Анатолий Маркович Табер

Н. Д. ЗЕЛИНСКИЙ

Заведующий редакцией Т. П. Крюкова
Редактор Л. И. Соколова
Младший редактор Е. А. Алексеева
Художественный редактор Л. Ф. Малышева
Технический редактор Л. Б. Володина
Корректор Р. Б. Штутман

ИБ № 8075

Сдано в набор 17.11.83. Подписано к печати 27.04.84.
Формат 60×90^{1/8}. Бум. типограф. № 2. Гарнит. школьная.
Печать высокая. Усл. печ. л. 5. Усл. кр.-оттиск. 5,5.
Уч.-изд. л. 5,12. Тираж 78.000 экз. Заказ 750. Цена 15 коп.
Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Просвещение»
Государственного комитета РСФСР по делам издательств,
полиграфии и книжной торговли. 129846, Москва, 3-й проезд
Марьиной рощи, 41

Ярославский полиграфкомбинат Союзполиграфпрома при Го-
сударственном комитете СССР по делам издательств, полигра-
фии и книжной торговли. 150014, Ярославль, ул. Свободы, 97.

