

ФІЗИЧНІ, ХІМІЧНІ ТА ІНШІ ЯВИЩА, НА ОСНОВІ ЯКИХ МОЖУТЬ БУТИ СТВОРЕНІ СЕНСОРИ

PHYSICAL, CHEMICAL AND OTHER PHENOMENA, AS THE BASES OF SENSORS

УДК 547

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.3.288155>

МОЇ ПІВСТОЛІТТЯ В ХІМІЇ

Ю. В. Танчук

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,

Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1

V_tanchuk@yahoo.com

**Огляд наукової діяльності доктора хімічних наук, професора
Юлія Володимировича Танчука**

МОЇ ПІВСТОЛІТТЯ В ХІМІЇ

Ю. В. Танчук

Анотація. В огляді на прикладі власного півстолітнього досвіду становлення науковця і послідовного розвитку важливих галузей органічної хімії шляхом фундаментальних досліджень, прикладних розробок і впроваджень комплексних результатів важливих як для розуміння нових наукових аспектів різноманітних хімічних процесів, так і для значущих промислових виробництв нових матеріалів і речовин масштабно показано результативність правильно вибраних методологічних підходів до розв'язання непростих технологічних задач.

Наведено низку прикладів вдалого синтезу нових речовин, що підтверджено наведеними відповідними структурними схемами, свідоцтвами і патентами на винаходи, апробацією на наукових форумах і публікаціями в престижних виданнях, де досить повно описано їх властивості і можливі сфери застосування.

Ключові слова: органічна хімія, термодинамічні процеси, квантовохімічні розрахунки, синтез

MY LIFETIME IN CHEMISTRY

Yu. V. Tanchuk

Abstract. Looking back at the example of the first hundred years of the formation of science and the last development of important fields of organic chemistry along the path of fundamental achievements, applied research and the development of complex results in important ways for the

© Ю. В. Танчук, 2023

development of new scientific aspects in various scientific fields small processes, and for significant industrial productions of new materials and speeches, the effectiveness is shown on a large scale correctly selected methodological approaches to the development of difficult of technological tasks.

It has been given a low application in the distance to the synthesis of new speeches, which is confirmed by pointing to similar structural schemes, certificates and patents for inventions, approval at scientific forums and publications in prestigious publications to fully describe their power and potential for the sphere of occupancy.

Keywords: organic chemistry, thermodynamic processes, quantum chemical calculations, synthesis

Я ніколи не хотів бути хіміком. У школі найбільше захоплювався фізикою, любив математику, біологію та літературу, історію та, коли перед самим випускним вечором, наш, я сказав би – знаменитий учитель фізики *Роман Васильович Данилейко* в учительській уже перед самими випускними екзаменами сказав, що *Танчук* єдиний із обох класів цього випуску володіє програмою середньої школи досконально, то моє майбутнє і було вирішено...

На другий день після випускного вечора ми, більшість учнів нашого випуску компанією поїхали до *Чернівцець*, до найближчого від нас міста, де у той час було три вищих навчальних заклади: *Чернівцецький державний університет*, *Чернівцецький медичний та педагогічний інститут*. Більшість із найближчих моїх друзів: *Атанасій Григорків*, *Гриць Граничний*, *Володимир Круцяк*, *Володимир Гулик* та *Мирон Боць* (школу закінчив на два роки раніше від нас) подали документи до Чернівцецького медичного інституту. Не знаю, чи дуже хотіли вони стати лікарями, але поступити до медичного шансів було більше – вступних екзаменів туди треба було здавати менше. Для вступу до медінституту не треба було здавати вступних іспитів з письмової та усної математики, з іноземної мови...

На вмовляння моїх друзів за компанією разом з ними поступати до медінституту я відмовився, пояснивши це тим, що я може й був би лікарем, якби лікуватися до мене приходили *молоді, гарні та здорові*... Я й до цих пір не можу дивитися на людські страждання та фізичні недоліки, дуже боюсь мертвих... Тому й подав я свої документи до Чернівцецького державного університету на фізико-математичний

факультет. Посприяло цьому й те, що на цьому факультеті уже вчилися *Йосип Стахира*, *нині заслужений професор Львівського Національного університету ім. Івана Франка*, *Тарас Собчишин* та *Зиновій Цалий*, які закінчили нашу школу на рік раніше і з якими у мене завжди були дружні стосунки... Власне, *Тарас Собчишин* і привів мене у перший корпус університету, де працювала Приймальна комісія. Та тільки віддавши документи я помітив, як у приміщення тієї екзаменаційної комісії ввійшов невеличкий за зростом хлопчик, одягнутий у чорну, з величезними золотими погонами, петлицями та увесь у золотих емблемах та гудзиках уніформу при чорній краватці та у білосніжній сорочці... То був дуже великий акуратист *Василь Боюук*, студент уже другого курсу... Такого я ще не бачив і запитав *Тараса* – а що це таке? *Тарас* відповів запитанням – а хіба ти не знаєш, що у нашому університеті є геологічний факультет і там усі студенти носять таку форму?.. Не розмірковуючи більше, я кинувся до тієї дівчини, яка тільки-що прийняла у мене документи, і попросив її повернути їх мені, бо я, ніби-то, допустив помилку у своїй автобіографії... Дівчина віддала і я швиденько переписав заяву, щоб прийняли мене на геологічний факультет... Спрацював, мабуть, ще воєнний синдром. Не знаю, як хто, але я завжди уявляв себе тільки військовим. Студентський мундир геолога у якійсь мірі задовільняв ці бажання та й був незрівнянно розкішніший, ніж навіть у армійського генерала, чи адмірала... Ні у *Товстому*, ні у моїй *Рожанівці* ніхто такого не мав і не бачив...

Щоб поступити на геологічний факультет, як і на фізико-математичний, чи й на хі-

мічний, то треба було здати 11 вступних екзаменів, із яких виводилося 7 загальних оцінок – тридцять п'ять балів за п'ятибальною системою. Вступні екзамени я здав успішно, набравши 33 бали. Тобто, десять вступних екзаменів я здав на відмінно, а з німецької мови отримав “три”. Із-за цього у першому, найтяжчому для всіх студентів семестрі я не отримував стипендії... Хотів покинути університет, бо у тому 1954 році колгоспникам, тобто, моїм батькам видали по 17 копійок грошей і 300 грамів зерна на трудовень, що виходило десь по 8 карбованців на місяць. Треба відзначити, що у той час робітник, чи службовець отримував від 600 до 1500 карбованців на місяць, у залежності від місця роботи та посади. Зрозуміло, що при таких ресурсах отримувати ще й студента у місті, далеко від дому моїм батькам було дуже непросто... Та ми витримали. На цей раз виручила мене моя бабуся. Вона, маючи засудженою на 25 років доньку (молодша сестра моєї мами була *станичною*), використовуючи будь-яку можливість, постійно ще з доколгоспних часів сушила спеціально приготовлене – *з тлуцем* (жиром), на яйцях *тісто* (макарони), щоб було на перший час, як вивезуть нас на *Симбір*... Не вивезли. У 1953 році помер *товарищ Сталін*, а сушені, майже печені у печі макарони залишилися і у 1954 році, коли я став студентом, то й дуже пригодилися. Бувало, приїду до дому, наберу мішечок того тіста і уже у гуртожитку достатньо було до того тіста додати кварту киплячої води і смачнішої та ситнішої їжі уже й не потрібно... Власне, на тому й прожив я перший семестр. Грошей не мав. Протягом першого семестру ні разу не був у кіно. Хлопці ходили і у кіно, і на каток... Ділилися враженнями. Смакували... Заздрив. Що мав робити?...

Першу, зимову сесію здав на підвищену стипендію. А це аж 275 крб. на місяць. Став найбагатшим у нашій родині. Я мав гроші, а моїм рідним у колгоспі й даліше нічого не платили. Щоб придбати мені студентську уніформу – чорний мундир з золотими еполетами, шинель, білосніжне кашне, кашкет з кокардою – я про це найбільше мріяв, то батько продав корову, яка, правда, була моєю, бо колись

теляткою подарувала її мені тітка, якій я протягом багатьох років пас корову ще у шкільні роки... Таким чином, уже після нового року я став справжнім, повноцінним навіть за формою студентом геологом... Заховав все, що могло нагадувати моє колгоспне походження, тим більше, що на відміну від таких самих селяків я ще добре володів і російською мовою – у школі у Товстому *Марія Федорівна Кичай* навчила, добре танцював і сміливо міг підходити до будь-якої дівчини на студентських вечорах... Мені здавалося, що тоді це було найважливішим... Варто відзначити, що так, як розважалися у мій час студенти у Чернівцях, жоден ні університет, ні місто похвалитися не можуть. Тому це дало мені право якось при відповідній нагоді сказати, що *той не був студентом, хто не вчився у Чернівцях!* Я порівнював з студентськими роками свого сина у Київському державному університеті...

У Чернівецькому університеті у той час, як взагалі у Чернівцях, практично чомусь всі розмовляли російською. Української не було. На вулицях та у магазинах крім російської добротро звучав *ідиш*, *молдавська*, *румунська*, рідше – *німецька*...

На геологічному факультеті учитися було легко, власне, практично не потрібно було працювати. Ми і не працювали. Студенти-геологи практично тільки гуляли, іноді бешкетували, деякі любили й випити. У Чернівцях тоді було багато “*погребків*” з дешевим, добрим натуральним вином... Всі, особливо, дівчата хотіли з геологами дружити – було престижно, але всі, особливо хлопці, нам заздрили, а може нас й зневажали... “*Пінгвін – геолог він*” – так обізвав нас найпопулярніший в університеті самодіяльний естрадний сатирик із філологів – Тарасов... Прижилось і нас студентів-геологів зневажливо називали так навіть й тоді, коли геологічного факультету у Чернівецькому університеті уже не стало...

Відразу після закінчення екзаменаційної сесії у кінці травня 1956 року я радів, бо успішно здавши, може, найскладніший екзамен з мінералогії і уже на другий день мав виїжджати на літню польову практику у Карпати разом з доцента *Москаленко Тамарою Іванів-*

ною, яка збирала там матеріал з палеонтології на свою докторську дисертацію. Це була велика удача – у таку наукову експедицію Тамара Іванівна відібрала лише двох студентів – мене та *Василя Загарія*. Той був дуже міцним і міг носити важкий наплічник із зразками гірських порід та мінералів, а я відрізнявся може й особливою здатністю і відбирати, і визначати на дотик зразки будь-якої породи чи мінералу, а також палеонтологічні залишки, навіть не глянувши на них... Зрозуміло, якщо я уже колись тримав у руках такі зразки... Я не міг пояснити як мені то удавалося... Пробував навчити інших – ні у кого нічого з того не виходило... Більшість з тим мали проблеми навіть тоді, коли й з лупою у руках ті зразки обзирали... Нас зарахували колекторами і мали виплачувати нам ще й якісь гроші.

Та замість цього нас, всіх студентів геологічного факультету зібрали у найбільшій 114-й аудиторії нашого третього корпусу і сам ректор університету *Корній Матвійович Леутський* зачитав нам наказ Міністерства освіти про те, що, оскільки, *нині фізик може зробити у геології незрівнянно більше, ніж класичний геолог, то від сьогодні геологічний факультет у Чернівецькому університеті закривається. На перший курс студентів набирати не будуть, а студенти, які закінчили перший, другий та третій курс будуть переведені на відповідні курси фізико-математичного факультету, при чому ті, хто закінчив третій курс знову повертаються на третій курс... Студентів, які закінчили четвертий курс переведуть до Львівського університету, де геологічний факультет ще залишається, а залишався може й тому, що ректором університету був академік *Лазаренко*, відомий геолог... Семи моїм однокурсникам вдалося перевестися до Львова. Я поїхав до Львова із запізненням і сам ректор сказав мені, що більше вакансій у них немає..., а швидше всього, я не справив на нього належного враження..., бо *Гриця Вакарчука*, що мав І-й розряд з бігу на середній дистанції прийняли й пізніше...*

Очевидно керівництво університету зрозуміло, що не всі студенти геологічного факультету зможуть вчитися на *фізматі* і надало

деякі вільності. Практично половина колишніх геологів перевелось на географічний факультет, щоб потім стати гідрологами та синоптиками, половина залишилося на *фізматі*... Мені не захотілося бути ні синоптиком (чомусь не вважав то серйозним), ні гідрологом..., а залишатися на *фізматі* просто побоявся, бо маючи там друзів, я знав, що там треба буде не те що працювати, а дуже багато працювати, тим більше, що *фізмат* треба було починати з третього курсу... Потім виявилось, що моїм друзям, щоб догнати уже нових своїх однокурсників, прийшлося майже до закінчення університету працювати по сім пар на день... То що ж робити?

На цей раз, мені здається, що я поступив *мудро*... Приїхавши до Чернівців десь біля 25 серпня я побігав по всіх факультетах. Всюди ще висіли розклади екзаменів минулої сесії і це дало мені можливість порівняти, що, які предмети вивчали на першому та другому курсі, власне двох – хімічного та біологічного факультетів. Щоб стати біологом, то треба було доздати чотири екзамени із великих курсів біологічних дисциплін, відробити відповідний практикум. Найближчим за програмою до геологічного факультету виявився хімічний. Щоб вчитися на хімічному мені треба було доздати екзамен, з математики, правда, за курс у 300 лекційних годин та один екзамен із загальної хімії. Те і друге ми вивчали на геологічному факультеті, але у скромніших масштабах і я, ще раз похвалю себе, справедливо вирішив, що на хімічному факультеті не всі студенти відмінники, а тим посереднім та слабшим я не уступлю, бо і математику і хімію на геологічному факультеті колись здав на відмінно... Радувало ще й те, що оцінка за доздані предмети (могла бути і *"трійка"*) не впливала на одержання стипендії... Так, чи інакше, я подав заяви на ці два, біологічний та хімічний факультети... і у вересні 1956 року мені нарахували стипендію на чотирьох факультетах... Просто, я загубився. Автоматично мене перевели на фізико-математичний факультет, не знайшовши там, разом з другою половиною курсу зарахували на географічний, а згідно моїх заяв – на біологічний та хіміч-

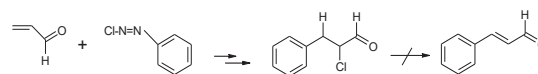
ний... Стипендію я взяв тільки одну, бо уже місяць провчився на хімічному факультеті... Мушу сказати, що то був подвиг, бо зі мною на хімічний факультет із моїх однокурсників ніхто не захотів переходити, хоча я переконував багатьох скласти мені компанію. Малював їм перевагу хімічного... Не переконав... І, по-скільки, мої нові однокурсники-хіміки чомусь прийняли мене погано, як чужого і такі стосунки з більшістю зберігалися аж до закінчення університету – вони просто не вважали мене хіміком. Цікаво, що таку свою зневагу чи погорду до мене найбільш відверто проявляли ті, хто був слабшим... Тому я довго шкодував, що відірвався від свої колишніх друзів і не залишився на фізмати, або не перейшов разом з іншою половиною курсу на географічний... Десь з місяць був близьким до того, щоби отих “галогенів” – так насміхаючись називали мене мої колишні геологи, покинути... Та сталося диво...

На першому колоквіумі з *органічної хімії*, а лекції я почав слухати лише з другої половини цього великого курсу, бо перша половина читалася на другому курсі, коли я ще вчився на геологічному, керівник практичних занять декан факультету, тоді ще доцент *Андрій Володимирович Домбровський* мене єдиного із нашої четвертої групи похвалив. Я єдиний, “*позбиравши у своїй голові*” знання ще із середньої школи (у нашій школі хімію викладав *Олександр Павлович Пуцинський*, уже поважного віку учитель, який дуже не любив ставити відмінні оцінки) назвав правильно всі вуглеводневі радикали парафінового ряду, пояснив їх структурні відмінності, ізомерію, розповів як вони утворюються і яким чином їх можна вводити у структуру інших органічних сполук... Цієї похвали від декана, що дійсно був видатним хіміком-органіком, виявилось достатньо, щоб я забув і про геологів, і про фізмат, і про географічний факультет... Я ставав хіміком.

Разом з усім факультетом 27 вересня 56-го року ми поїхали збирати кавуни у колгоспі біля станції *Долинська* на Кіровоградщині. Там ближче зійшовся із своїми однокурсниками. Та, найголовніше, що, повернувшись 8-лис-

топада до університету, я успішно дододдав (обов'язково треба було до Нового року) тих два екзамени і свою першу сесію на хімічному факультеті здав “*на стипендію*”, а також, що найважливіше, отримав неофіційну, але дуже важливу на майбутнє характеристику... *Зіновій Самойлович Друтман* – доцент із кафедри фізичної хімії, власне, “*гроза*” факультету, він же й беззмінний парторг факультету пустив чутку, що до нас прийшов сильний студент... Успішно закінчив третій та четвертий курс. Дипломну роботу пішов робити на кафедру органічної хімії до *Андрія Володимировича Домбровського*, хоча мене дуже зваблював до себе у дипломанти викладач із кафедри фізичної хімії *Тарас Васильович Горенко*, який вів у нас практикум з фізичної хімії і часто і хвалив, і навіть захоплювався моїм умінням проводити експеримент і добрими результатами... *Тарас Васильович* працював тоді над своєю кандидатською дисертацією і йому потрібні були помічники...

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



Зробити це нам не удалось – ніяк не вдавалося відщепити хлористий водень від продукту хлорарилування цих альдегідів. Робота була не важкою, але самі вихідні речовини відрізнялися сильними лакриматорними (акролеїн) властивостями – плакав не тільки я, але і кожен, хто працював поруч... Ніяка витяжка не допомагала та й в університеті вона була лише “*природною*”...

У чому мушу признатися? А у тому, що свою дипломну роботу я виконав якось несвідомо. Вона мене швидше розчарувувала, ніж

надихала... Та, мій науковий керівник, декан хімічного факультету Андрій Володимирович Домбровський чомусь мені віддав оте єдине на нашу групу з п'яти дипломантів таки найкраще направлення на роботу у Рубіжанську філію московського Науково-дослідного інституту органічних напівпродуктів та барвників – російська аббревіатура – *НІОПіК*. Може то було й несправедливо, бо у нашій групі були сильніші, майже фанатики тієї органічної хімії. Це *Іван Шологон*, і *Богдан Каспрук*, *Отто Сташкевич*... Найсильнішим хіміком серед нас був *Микола Боднарчук*, але він на це направлення не претендував, бо єдиний із нашого курсу – 57 випускників отримав рекомендацію Вченої Ради Університету на право поступати в аспірантуру в Інститут органічної хімії Академії Наук УРСР до Києва відразу після закінчення університету... Всі останні отримували таке право тільки після відпрацювання двох років за призначенням... Нам тоді видавалося це чимось надзвичайним..., а воно виявилось таким, що ніби ще на три роки повертало тебе у студенти... Гуртожиток. Кімната на чотирьох. Дуже мізерна стипендія у незрівнянно багатшому та дорожчому, ніж Чернівці великому Києві, далеко від рідного дому, що у селі Чернятин на Івано-Франківщині... У неділю по харчі не поїдеш...

Ці хлопці ще з другого курсу почали займатися науковою роботою на кафедрі органічної хімії – після лекцій ходили працювати у *лабораторії*. Боднарчук уже мав дві, а Шологон одну опубліковані наукові статті... Я ж не знав, що таке *наукова робота*... Та це *направлення* на роботу я у Домбровського не випрошував. Він сам, навіть на деяке моє здивування, чомусь віддав його мені. Моїх друзів це зачепило і, я вважаю, що із-за цього, коли уже під кінець навчання наші хлопці та й дівчата почали одружуватися, то на весілля запрошували майже всіх, тільки мене одного – ні... Добрі стосунки установилися майже зі всіма уже після декількох років по закінченні університету, коли більшість із моїх друзів або уже стали кандидатами наук, або вчилися в аспірантурі... Може не варто, але хочу похвалитися, що я *другим* після Миколи Боднарчука із 57 наших

однокурсників поступив до аспірантури і *другим* захистив кандидатську дисертацію. Крім *Лілії Каліманової* (школа академіка *К. Б. Яцимирського*) та мене (ніякої школи) доктором наук не став ніхто, хоча можливості у нас були рівні, а може й не рівні – вони вчилися на хімічному факультеті п'ять років, а я закінчив його за три... Тепер мені здається, що наш геніальний учитель, професор Домбровський ніби передбачив це і якраз мене виділив із групи своїх талановитих учнів... Практично всі вони стали кандидатами наук. Іван Шологон 12 років був директором Українського науково-дослідного інституту (*УкрНДІ Пластмас*) у м. Донецьку.

Наукова робота хіміка

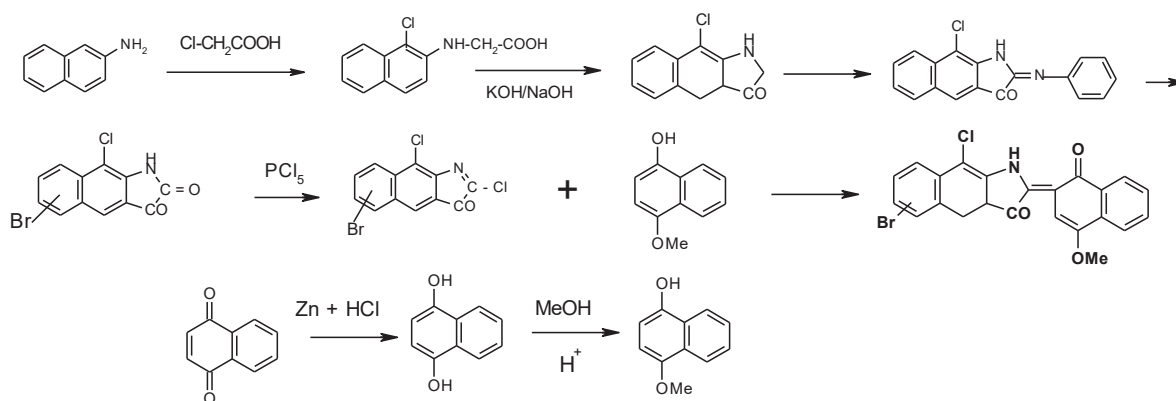
Хіміком я відчув себе у Рубіжному. Там для цього були й умови і, я би сказав, добра методологія, чи й технологія підготовки хіміків-дослідників, хоча у нашій філії тоді ще не було жодного кандидата наук, а всім керували двоє чи троє аспірантів, виконуючих і обов'язки завідуючих відділами та лабораторіями. Та все по-порядку... Науковим керівником мого відділу був випускник Московського хіміко-технологічного інституту ім. Д. І. Менделєєва *Леонід Ханінович Виноград*, який після закінчення аспірантури, був як і я направлений на роботу у Рубіжанську *НІОПіК-а* і готувався до захисту кандидатської дисертації. Може й тому, що у Леоніда Ханіновича не було часу і робота у Рубіжному його, москвича не дуже цікавила, то він у перший день нашого знайомства розповів мені чим займається *НІОПіК*, яке завдання стоїть перед відділом і сказав, що я буду займатися синтезом фторовмісного барвника *Gelindon Chaki V*, який німці ще у війну випускали на концерні *IG Farbenindustrie* і використовували як дуже світлостійкий й для фарбування своїх одностоїв та прапорів... Шеф дав мені німецький пропис для синтезу цього барвника, але сказав, що ми маємо знайти інший метод, бо технологію *IG Farbenindustrie* ми використати не зможемо, тому що в *СРСР* для цього немає відповідної сировини... Після такого короткого ознайомлення, сміючись із моєї російської мови цей москвич сказав мені, щоби я розмовляв з ним

краще німецькою (він був 1923 року народження і всю війну прослужив перекладачем), або по-українськи, бо слухати мою російську – він не витримає, помре зо-сміху... І, не розпитуючи мене, що я знаю, що вмю і чим займався в університеті, Леонід Ханінович буквально взяв мене за руку і відвів у наукову бібліотеку Інституту. Показав де є і яка література, пояснив як нею користуватися. Такої бібліотеки я ще не бачив – вся література, а її, майже винятково німецької було дуже багато і вона була дуже доступною – підходь до полиці і бери що тобі треба. Вжахнувся я тільки від того, що, власне, не домстатньо володію німецькою мовою і ніколи й не здогадувався, що вона так мені буде потрібна... З шефом треба розмовляти німецькою... і вся література на німецькій. Англійської літератури тоді було мало.

Залишивши мене у бібліотеці шеф сказав, що сюди будеш ходити три місяці, а зу-

стрічатися ми з тобою будемо кожної суботи (тоді це був робочий день). Ти будеш розповідати мені що вчитав і чого навчився, які ідеї відносно роботи у тебе pojawiляться. Все зважимо, обговоримо, внесемо корективи і будемо рухатися далі...

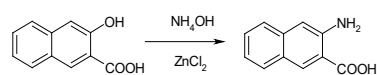
Змушений був сідати за німецьку мову і уже через пару місяців... Ні, спілкуватися з шефом по-німецьки я не навчився, але з хімічною німецькомовною літературою і прописами та регламентами концерну *IG Farbenindustrie* (науково-технічну літературу з хімії барвників, вивезеної по репарації із Німеччини і після війни, завезли до Рубіжного) проблем не мав... Та десь через півтори місяці тему роботи мені чомусь змінили і доручили розробку синтезу іншого, уже зеленого індигоїдного барвника, що називався *Gelindon Grünblau*. Німці отримували його виходячи із β -нафтиламіну – дуже канцерогенної речовини, за схемою:



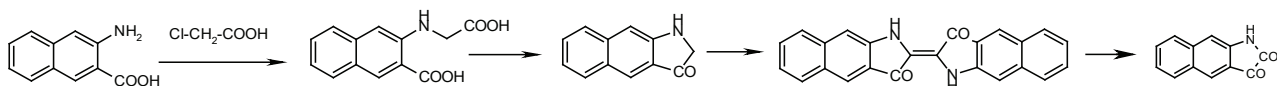
Завдання зводилося до того, щоби віднайти новий спосіб отримання 2,3-бензізатину, не використовуючи β -нафтиламіну. Для виконання цієї роботи мені уже дали двох лаборантів і то уже вважалося як "група Танчука"...

Не знаю кому, але не мені, прийшла думка використати для синтезу 2,3-бензізатинів, тобто ізатинів нафталінового ряду 2-гідрокси-3-нафтоїну кислоту (бонкислоту), яка вироблялася на нашому Рубіжанському хімічному комбінаті і широко використовувалася у виробництві азобарвників. Для цього

її необхідно було перетворити у відповідну 2-аміно-3-нафтоїну кислоту аммонолізом (водний розчин аміаку в автоклаві під тиском у 40 ат та у присутності хлористого цинку, як каталізатора):

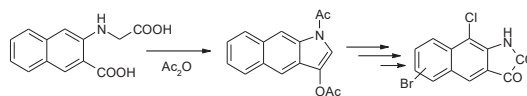


і уже за класичним способом синтезу ізатинів (по-Зандмайєру) через окиснення відповідного бензіндіго, за відомою схемою отримати нафтізатин:

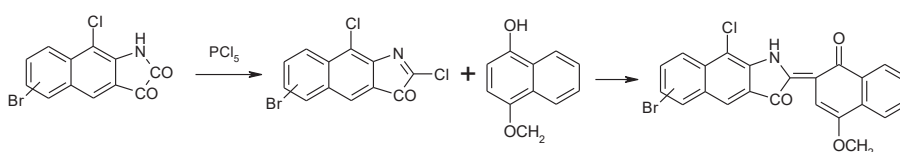


Ми цим дуже брудним і вибухо-небезпечним способом (сплавлення KOH/NaOH у присутності аміду натрію) 2,3-бензіатин отримали, але з дуже низьким виходом. Крім того, в отриманий таким способом нафтізатин практично не вдалося ввести ні хлору, ні бром. Треба було шукати інший спосіб. Тут уже повністю проявилася моя ініціатива. Я відшукав у літературі свіжо опублікований спосіб, за яким французи (*Bul. Cim. De France*), для циклізації 3-карбокси-2-нафталінгліцинової кислоти замість лужного плавлення викорис-

товували нагрівання в оцтовому ангідриді з наступним перетворенням:

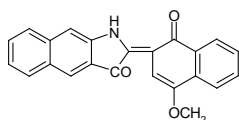


При чому, в діацетильну похідну легко звичайним способом удлося ввести атоми і хлору і бром і отримати таким чином необхідний нам 1-хлор-2,3-бензіатин з атомом бром у нафталіновому кільці, із якого також звичайним способом удалося отримати очікуваний *Gelindon Grünblau*, за схемою:



Цікаво, що потрібну мені статтю з французької мені переклав Микита Муравйов, нащадок декабриста Муравйова-Апостола, якого, казали, з родиною (дружина і троє доньок) за прокомуністичні погляди видворили з Франції, але СРСР не дозволив їм мешкати у Москві, а вислав до Рубіжного.

Після колористичних досліджень виявилося, що наш аналог німецького геліндона без атомів і хлору, і бром у нафталіновому кільці:



за кольором, глибиною та інтенсивністю забарвлення, світло- і погодостійкістю нічим не уступає німецькому *Gelindon Grünblau* і на Науково-технічній раді НІОПіК-у разом з ЦЗЛ та 10-м Дослідним цехом Рубіжанського хімікомбінату було прийнято рішення розробляти технологію для впровадження у виробництво цього досить унікального і уже нашого барвника під назвою *Нафталіновий зелений С*. Я мав розробляти і регламент, і технологію...

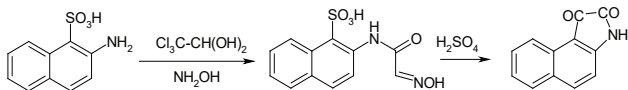
Тут варто відзначити, що ця велика і з хімічної точки зору дуже не проста робота нами, групою із трьох чоловік (я – молодший науковий співробітник і двоє лаборантів – одна Валя Шаповалова тільки після 10 класу) була виконана, власне, протягом одного року, пер-

шого після закінчення мною університету... Зрозуміло, що дуже активно нас підтримував тепер уже новий завідуючий відділом, ще також аспірант – *Юрій Омелянович Герасименко*, бо Леонід Ханінович Виноград, захистивши дисертацію повернувся до Москви.

Уважаю, що лише після виконання цієї роботи я і став *хіміком* – навчився “хімічно” мислити... І уже сам, без нічиєї допомоги і позапланово я взявся “конструювати” і нові нафтізатини, і нові барвники на їхній основі... Їх було зроблено багато, але найбільшою удачею я вважаю знайдений мною спосіб отримання 1,2-бензіатину.

Зрозумівши, що німці у синтезі свого *Gelindon Grünblau* атом хлору вводили тільки для того, щоб зайняти більш активне 1-положення у нафталіновому кільці, щоби циклізацію 1-хлор-2-нафталінгліцинової кислоти направити у вільне, але менш активне 3-положення нафталінового кільця, я звернув увагу на те, що на Рубіжанському хімікомбінаті виробляється 2-амінонафталін-1-сульфо кислота (*кислота Тобіуса*), власне, α -сульфо- β -амінонафталін, у якому перше положення у нафталіновому кільці уже зайнято (захищене) сульфогрупою. Тому варто було його використати для синтезу відповідного 1-сульфо-2,3-бензіатину. Та виявилось, що у процесі синтезу найефективнішим

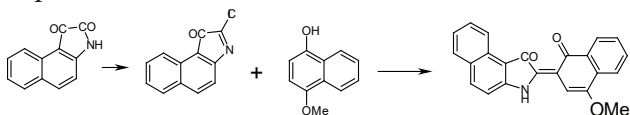
способом, а саме взаємодією кислоти Тобіаса з хлоральгідратом та гідроксиламіном циклізація відповідного ізонітрозоацетаніліду іде у α -положення нафталінового кільця з відщепленням сульфогрупи, тобто – на її місце, за схемою:



На цей спосіб я отримав своє перше авторське свідоцтво [1].

Зрозуміло, що, маючи такий ізатин, ми на його основі синтезували багато різних нових індигоїдних барвників. За цю позапланову роботу за власною ініціативою ми отримали дві другі премії на інститутському конкурсі позапланових досліджень, а за два роки роботи у Рубіжанській філії НІОПІК-у мені тричі підвищували посадовий оклад – з 980 аж до 1275 крб. на місяць...

Шкода тільки, що у той час я ще не вмів писати наукові статті і усе це залишилося не опублікованим. Та однією удачею мушу похвалитися... Так, при взаємодії 1,2-бензізатину з 1-гідрокси-4-метоксинафталіном ми отримали новий дуже темно-синій, власне, чорний барвник:



І Науково-технічною радою було прийнято рішення, що ми у наступному році будемо доводити і цей барвник до промислового виробництва. Може й не варто, але скажу, що із усіх співробітників НІОПІКУ, лише Ю. О. Герасименко був автором одного барвника, що випускався на Рубіжанському хімікомбінаті і це відмічалось всюди і завжди... Однак, у мене з цього нічого не вийшло. Десь у лютому 1961 року я захворів грипом. Хвороба проходила тяжко і після неї я перестав спати. Майже цілий квітень відлежав у лікарні. Практично – не допомогло... Тут чомусь захотілося сказати, що підчас мого лікування ніхто із моїх колишніх однокурсників та чернівчан, а нас тільки в НІОПІК-у працювало шестеро, а на комбінаті – більше, мене у лікарні ніхто не

провідав... Заздріли, чи що, що я якимось ефективніше вписався у роботу Інституту. Про це говорили. Один раз приходив провідати мене у лікарні лише Віктор Файн, що на три роки раніше мене закінчив Ростовський університет, був у нас уже аспірантом і активним молодим партійцем і залучив й мене до лекційної роботи серед населення... Він прийшов повідомити мене і зі мною порадіти, що – «вчора 12 квітні 1961 року СРСР запуснув у космос людину... Ми – перші! Обігнали Америку»... Якихось позитивних емоцій це у мене не визвало. Я знав, що раніше запускали у космос Лайку, то якщо сучка витримала, то радянський офіцер мав бути витривалішим... Та, як кажуть, не все те погане, що погане... У кінці травня доцент нашого Чернівецького університету Ігор Ельпідифорович Панчук, ніби онук Ольги Кобилянської, як то робив кожного року привіз до Рубіжного на виробничу практику чергову групу студентів-хіміків. Йому та, власне, як і нам усім у Рубіжному подобалося. Піщані пляжі на Сіверському Донці чарівного донецького літа у лісі важко з чимось іншим порівняти...

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

– З Рубіжного утікай! Ти ж бачиш, що тут у повітрі навіть влітку літають ніби «сніжинки» нафталіну, фталевого ангідриду, нафтохіну та усього іншого ...

– Куди утікати?

– В аспірантуру!

– Яка аспірантура? Уже червень, а я не готувався. Та й куди, до кого в аспірантуру?

– Їдь до Чернівцець. Домбровський тебе візьме. Я знаю...

Терміново беру відпустку. Андрій Володимирович Домбровський зустрів мене радо, але прийняти мене в аспірантуру відмовився, мотивуючи це тим, що він оте своє єдине місце в аспірантурі на цей рік уже пообіцяв Миколі Пастушаку, що закінчив наш університет на рік раніше, ніж я і успішно працював у ЦЗЛ

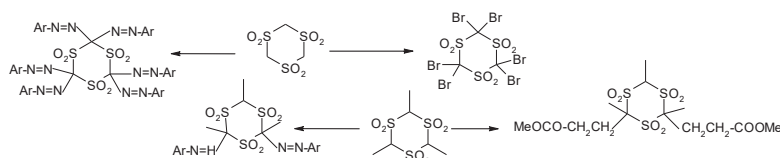
Рубіжанського хімкомбінату... Та уже прощаючись, професор Домбровський, ніби між іншим, запитав, а чому ви хочете до Чернівців? Я, коли був молодим, то мене тягнуло у столиці. Їдьте до Києва. Боднарчук пише, що йому в Інституті органічної хімії добре... Повертаюся до Рубіжного. Сідаю за книги і відправляю свої документи до Інституту органічної хімії, нині – НАН України. Прошуся в аспірантуру до академіка Кіпріанова. Та буквально за декілька хвилин перед першим вступним екзаменом виявилось, що в академіка Кіпріанова на два місця я уже третій претендент. Є конкурс. І щоб все було гаразд, мені порекомендували попроситися в аспірантуру до професора Петра Соломоновича Пелькіса, у якого є місце аспіранта, але немає абітурієнта... У мене було таке становище, що, власне, мені було байдуже куди поступати. Я ні Кіпріанова, ні Пелькіса не знав... Вступні екзамени здав не блискуче. З органічної хімії та історії партії – на “чертвірки”, з німецької отримав “три”, за автореферат з хімії ізатинів написаний за власною ініціативою, мені поставили “п’ять” і потім рекомендували той реферат опублікувати у вигляді окремої статті, та я не вмів ще писати статей... Окрім того за об’ємом автореферат перевершував 30 сторінок А-4. В аспірантуру мене прийняли...

У відділі Петра Соломоновича я зустрів тоді уже аспіранта третього року Мирона Лозинського, якого не знав, але про якого моя старша лаборантка, Анна Аксьонова, яка до мого приїзду до Рубіжного працювала з Лозинським (я ніби прийшов до НІОПіК-а йому на зміну), протрубіла мені всі вуха... Все що я робив, чи тільки хотів зробити вона порівнювала з тим, що і як робив Мирон Онуфрієвич Лозинський, як всім відомо потім Академік НАН України, директор Інституту органічної хімії...

З Лозинським деякий час працювали в одній кімнаті і я перестав дивуватися, що жінки філіалу так ним захоплювалися. Дуже,

може й по-жіночому гарний, інтелігентний, м’який, по-львівськи делікатний... Відрізнявся незвичайною пам’яттю. Міг сказати у якій книзі і на якій сторінці наведена та, чи інша хімічна формула, знав напам’ять усі шахові гамбіти..., захоплювався нумізматикою. Мені був вдячний за те, що я подарував йому срібну монету, випущеною ще за Катерини другої... Проте, мій мікро-шеф (науковий співкерівник), Роза Григорівна Дубенко мене дуже строго попередила – Мирону Онуфрієвичу про свою роботу нічого ніколи не розповідайте, у нього не просіть ніяких порад, чи консультацій...

Я – аспірант. Робочого місця не дали. Нема. У лабораторії дуже тісно. Тому за перший рік аспірантури я здав лише чотири екзамени кандидатського мінімуму. Тоді, крім спецкурсу здавали ще раз загальний, а я сказав би поглиблений курс органічної хімії. Думаю, що так треба було б і тепер робити – кандидат наук повинен добре орієнтуватися в органічній хімії, а не заціклюватися лише на своїй дисертаційній роботі. Для підготовки того екзамену я прочитав більше 10 тисяч сторінок у різних книгах та підручниках... Роботу над дисертацією почав тільки після канікул, з вересня 1962 року. Десь у листопаді 1964 року дисертаційну роботу я завершив. Вписався у відведений для цього трирічний термін. Від дирекції отримав 100 крб. премії за успішне завершення дисертаційної роботи. Із-за черги у Науковій раді, дисертацію я захистив 25 травня 1965 року. Робота була не дуже цікавою. Мені доручили вивчати реакційну здатність активованих метиленових груп у циклічних шестичленних триметилен-трисульфонах. Внаслідок цієї роботи я показав, що всі три метиленові групи у цих похідних окислених тримерів тіоальдегідів практично однакові за реакційною здатністю, приєднують до себе до шести замісників, замінюючи усі атоми водню, наприклад, у реакції з ароматичними солями діазонію, α , β -ненасиченими сполуками (похідні акрилової кислоти), галогенами:



Вивчалися й деякі перетворення отриманих нових речовин. За матеріалами дисертаційної роботи я опублікував 10 наукових статей і отримав 6 авторських свідоцтв, у тому числі найзнаковіших [2, 3].

Після закінчення аспірантури мене, як і усіх інших аспірантів залишили працювати молодшим науковим співробітником в Інституті. Та така робота, тільки “*на науку*” після *Рубіжанської школи*, де все робилося лише з метою використання результатів у практиці, мені не дуже подобалася, і крім того – у відділі не було вакансій і перспективи колись стати старшим науковим співробітником також не було... Трапилась нагода і я перейшов працювати у *Сектор нафтохімії* при *Інституті хімії високомолекулярних сполук (ІХВС НАН України)* старшим науковим співробітником, а це майже у двічі виша заробітна плата. Там тоді відкривався новий відділ *Поверхнево-активних речовин (ПАР)*, який створював і яким завідував *Петро Олександрович Демченко*, що незадовго до того став доктором хімічних наук і перейшов із Інституту загальної та неорганічної хімії. Інституту колоїдної хімії та хімії води тоді ще не було. Там я мав займатися синтезом нових *ПАР*, а інші співробітники вивчати їхні колоїдно-хімічні властивості і шукати областей застосування. Робота цікава, але катастрофічно не вистачало знань з колоїдної хімії. В університеті колоїдники займалися переважно адсорбцією на глинах. Очищали натуральні вина... Хіміків синтетиків у відділі не було.

Петро Олександрович Демченко наполягав, щоби я розробляв синтез *ПАР* на основі *нафтенених кислот* – це ніби оправдувало його перехід у Сектор нафтохімії. Я не знав що таке нафтені кислоти. Виявляється, що у деяких нафтах, наприклад, найбільше у *Настасівській* із *Північного Кавказу*, є природні органічні кислоти циклопарафінового ряду, але дуже нестабільного складу. Титруванням визначали кислотне число, а по ньому еквівалентну масу і вводили у реакції, що найбільш характерні для карбоксильної групи. Отримували аміди з етанол- та діетаноламіном, імідазоліни з етилендіаміном, відновлювали до так званих нафтенених спиртів, амінів та ін., зовсім не

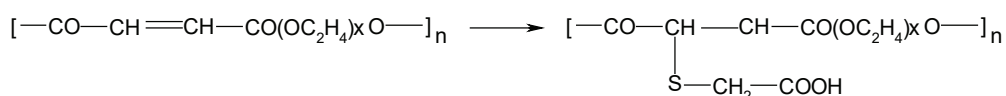
цікавлячись структурою вуглеводневого радикалу. Десь біля двох років я так “*грався*” з тими нафтененими кислотами, поки не зрозумів, що треба робити щось інше, своє.

Ще з аспірантських років я захоплювався реакцією приєднання нуклеофільних агентів до подвійного зв'язку α , β -ненасичених речовин і, враховуючи те, що поверхнево-активні речовини мають бути простими за структурою, легко отримуватися із доступної сировини і не мати у своєму складі тяжких, шкідливих для живого організму елементів та ароматичних структур, я вибрав для дослідження ді- та моноестери, моноариламіди *малеїнової*, *фумарової* та *акрилової* кислот і вивчав їхні реакції з аліфатичними первинними та вторинними амінами, з вищими алкантіолами.

Дехто із тих небагатьох хіміків органіків, синтетиків, що були у Секторі нафтохімії наді мною піджартовували... Завжди ставили запитання – що ти ще можеш зробити з меліновим ангідридом? Вважалося, що перспективною є та робота, основою для якої є нова, невідома або маловідома речовина, наприклад *сульфолан*, хімією якого займалися співробітники відділу потім доктора хімічних наук Т. Є. Безменової, власне, єдиного синтетичного відділу у Секторі нафтохімії під егідою академіка *Гутири*. Тоді всі похідні цієї речовини будуть новими... Але, хоча *сульфолан* та його похідні офіційно уважалися нешкідливими, сама *Безменова* і десь з п'ятеро її співробітників молодими померли від онкологічних хвороб. Доречі, чи не доречі я, маючи деякий досвід, бо у кандидатській дисертації шукав нові антибластичні засоби, їх попереджував про можливість небезпеку від речовин цього типу. У їхніх лабораторних кімнатах завжди відчувався той запах, якій іноді появлявся і у моїй роботі, коли триметилсульфони розрушалися, наприклад, при перегріванні у процесі сушки... *Малеїновий ангідрид* цим критеріям не відповідав, зате був доступним... Працювати з ним я мав деякий досвід ще з *Рубіжного*. Проте, на засіданнях Ученої ради, на семінарах мене не критикували, бо ми не тільки синтезували нові похідні *N*- та *S*-заміщених меркаптоянтарних та аміноянтарних кислот, але попередньо

квантово-хімічними розрахунками показали, що константи швидкості реакції алкан тіолів та амінів з ненасиченими сполуками добре корелюють з величиною π -заряду на β -атомах вуглецю полярної спряженої системи, $C = C - C = O$ [4], з величиною дипольних моментів розчинників, з теплотами реакції, визначеними калометрично [5]. Таким чином досягалося всебічне і теоретичне, і експериментальне вивчення взаємодії полярних ненасичених сполук з нуклеофільними агентами у залежності від хімічної будови, полярності, основності вихідних реагентів, каталізаторів та реакційного середовища [6]... Було встановлено цілий ряд важливих, раніше невідомих для цієї відомої реакції закономірностей. Зокрема, виявилось, що необхідною умовою для приєднання алкантіола до подвійного зв'язку акрилатів та малеїнатів додатково крім основного каталізатора у реакційному середовищі ще мають бути “рухомі” атоми водню (прото-

ни). Джерелом таких “рухомих” атомів водню можуть бути розчинник, у середовищі якого проводиться реакція (етанол), аталізатор, ненасичена сполука – акцептор (моноестери та моноаміди малеїнової кислоти), каталізатор (диметиламін) чи й донор, наприклад, меркаптоуксусна кислота. Крім того, на прикладі взаємодії меркаптооцтової кислоти з поліефірами малеїнової кислоти з етиленгліколями, вперше було показано, що істотно впливає на швидкість реакції зміна конфірмаційного стану у процесі реакції. Після перетворення біля 30% гідрофобних молекул ненасичених поліестерів у змішані поліестери малеїнової та меркаптоянтарної кислоти змінюється якість розчинника. “Добрий розчинник” для вихідних гідрофобних поліестерів стає “поганим розчинником” для частково модифікованих меркаптооцтовою кислотою, уже полярних і більш гідрофільних макромолекул естерів тіомеркаптоянтарної кислоти

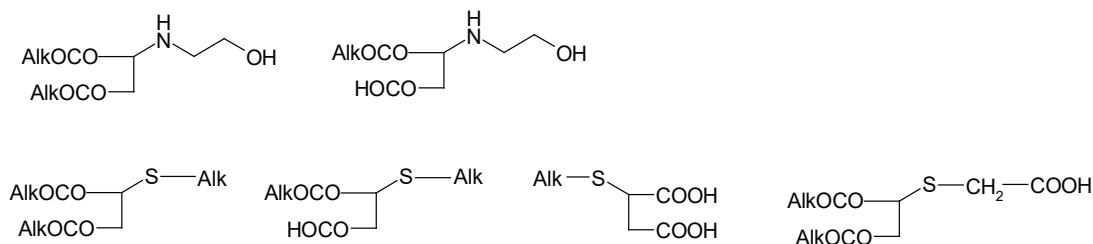
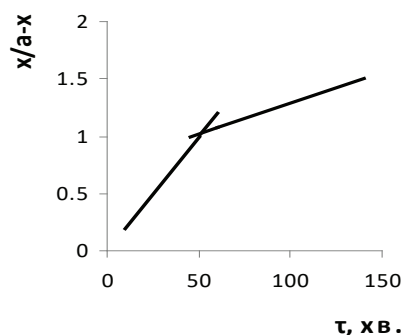


Останнє, очевидно, призводить до переходу макромолекул у більш компактний конфірмаційний стан (макромолекули скручуються), внаслідок чого екранується значна частина реакційних центрів (подвійних зв'язків) і швидкість реакції зменшується, що добре спостерігається на переломах *анаморфоз* кінетичних кривих (рисунок.) [7] -, порядок реакції при цьому залишається незмінним...

Моїм “опонентам” синтетикам із відділу сульфолану, які крім синтезу ніякими методами досліджень не володіли, власне, не було що сказати... Тому я спокійно друкував свої

роботи. Завжди ставив собі завдання, щоби публікувати не менше 5 статей на рік.

Отримані у цих реакціях похідні аспарагінової та меркаптоянтарної кислот:



завдяки їх дифільній структурі й наявності великих вуглеводневих радикалів (*Alk*) та гідрофіль-

них груп мають усі властивості, характерні для колоїдних поверхнево-активних речовин (*ПАР*).

Для вивчення властивостей цих нових ПАР, ми процес адсорбції на границі розділу фаз повітря/водний розчин і асоціації молекул у міцел, що відбувається у водному розчині після досягнення критичної концентрації міцелоутворення (ККМ), розглядали як хімічну реакцію, у якій між міцелярним (асоційованим) та молекулярно-дисперсним станом молекул ПАР у водному розчині досягається хімічна рівновага з константою рівноваги (ККМ, або S_k) [8], тобто:



А за термодинамікою всяка хімічна рівновага, виражена через константу рівноваги, визначається зміною вільної енергії, у нашому випадку – зміною вільної енергії міцелоутворення (ΔG), тобто:

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

Далі, розглядаючи гомологічний ряд ПАР ($C_n H_{2n+1} - Q$) як “реакційну серію”. На прикладі гомологічних рядів синтезованих нами алкілмеркаптоянтарних, алкілмеркаптопропіонових кислот, аспаратів та аспарагінатів ми показали, що зміна **вільної енергії міцелоутворення** (ΔG) у всьому гомологічному ряду ПАР, якщо ККМ виміряти у водних розчинах при температурі 25°C (стандартні умови), описується простим лінійним рівнянням:

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

де $\Delta \Delta G$ – зміна вільної енергії міцелоутворення, визвана зміною довжини вуглеводневого радикалу на одну метиленову групу в даному гомологічному ряду АР. І такі рівняння можемо записати для будь-якого гомологічного ряду ПАР, а порівнянням цих даних з даними прийнятим за еталон, наприклад гомологічного ряду натрієвих солей (мил) вищих жирних кислот (найдавніші та найпоширеніші ПАР) гомологічні ряди ПАР, які мають відрізняються від мил лише природою функціональної групи, можемо записати, що

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

де $\Delta \Delta G_o$ вклад однієї метиленової групи у зміну вільної енергії міцелоутворення у еталонному гомологічному ряду *натрієвих солей вищих жирних кислот* (мил),

а ρ – коефіцієнт пропорційності, або константа гідрофобності, характеризує зміну рівноваги між молекулярно-дисперсним та міцелярним станом молекул будь-якої ПАР у водному розчині при температурі +25°C. Це рівняння можемо записати і у зручнішому вигляді:

$$\rho (\ln c_{n+a} - \ln c_a) = \ln c_{n+a}^o - \ln c_a^o.$$

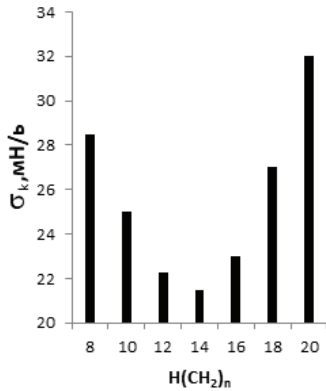
Тоді, якщо записати, що $\ln c_{n+a}^o - \ln c_a^o = \alpha n$, то це рівняння отримає такий вигляд:

$$\ln c_{n+a} / \ln c_a = \rho \alpha n,$$

що за формою та й за змістом відповідає рівнянню *Гаммета-Тафта*, що як принцип «лінійності вільних енергій» широко використовується у фізичній органічній хімії для порівняльної оцінки реакційної здатності органічних сполук у залежності від їх хімічної будови. У нашому випадку мова йде про значно простіший ніж хімічна реакція фізичний процес асоціації молекул ПАР у міцели за рахунок слабких гідрофобних взаємодій. Ми показали, що константа $\alpha = -0,260$ і є величиною, характерною для ПАР будь-якої структури, але лише у водному розчині при температурі +25°C, а величина константи гідрофобності ρ , як коефіцієнт пропорційності вказує як даний гомологічний ряд ПАР даної хімічної будови відрізняється від еталону, для якого $\rho = 1$. Добуток $\rho n = \text{ВМБ}$ відповідає гідрофільно-зліпофільному балансу ГЛБ молекул ПАР. Для визначення ВМБ достатньо знати ККМ будь-яких двох членів даного гомологічного ряду ПАР [9].

Застосування *принципу лінійності вільних енергій* для процесу міцелоутворення колоїдних ПАР мною запропоновано вперше [10]. Помічників у мене тут не було. Крім того, на прикладі гомологічного ряду дієстерів гідроксиетиламіноянтарної кислоти ми показали [11], що залежність мінімального поверхневого натягу (σ_{\min}), як і поверхневого натягу при ККМ ($\sigma_{\text{ККМ}}$) на межі розділу фаз водний розчин/

повітря у стандартних умовах, від числа атомів вуглецю в гідрофобних радикалах (n) проходить через естремум і досягає мінімального значення (найбільша поверхнева активність) для гомологів з $n = 12$ та 14 метиленовими групами у радикалах.

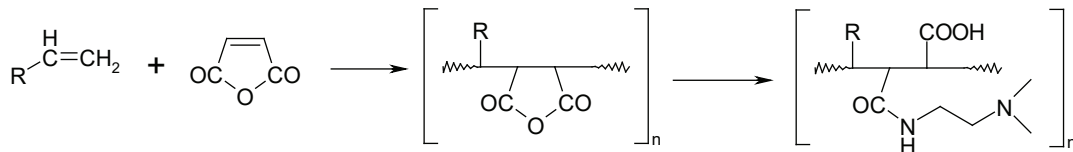


Максимальну адсорбцію ПАР у поверхневому адсорбційному шарі водний розчин ПАР/повітря (Γ) розраховували за рівнянням

Ленгмюра і вона при KKM досягає максимального значення, тобто: $\Gamma_{\text{max}} = \Gamma_{\text{сст}}$, а поверхнева активність (g_k) при цьому прямо пропорційна Γ_{KKM} і обернено пропорційна KKM , тобто:

$$g_k = RT \Gamma_{\text{max}} / KKM.$$

Далі нами показано, що цим законами підпорядковуються і поверхнево-активні водорозчинні полімери – поліелектроліти, найцікавішими із яких, на нашу думку, є вперше отримані нами амфотерні гребнеподібні поліелектроліти – *поліамфоліти* [12]. Для цього було досліджено кополімеризацію малеїнового ангідриду з вищими α -олефінами, головним чином, олігомерами етилену $\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_x\text{CH}=\text{CH}_2$ з парним числом метиленових груп у радикалах (R), або для зручності: $R\text{-CH}=\text{CH}_2$ і подальшу модифікацію отриманих *кополімерангідридів* диметиламінопропіламіном ($\text{H}_2\text{NC}_3\text{H}_6\text{NMe}_2$) [13], за схемою:



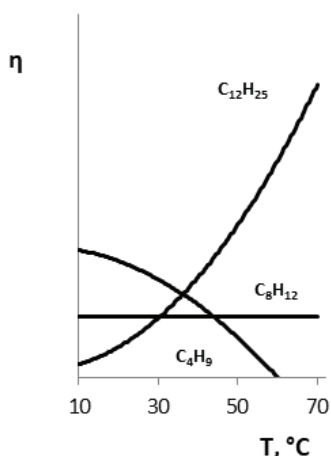
На відміну від інших поліелектролітів, наші *поліамфоліти* (ПІАМ) і в *ізоелектричному* стані добре розчиняються у воді і із-за наявності у їхній структурі великих бокових гідрофобних вуглеводневих радикалів (R) та протилежно заряджених функціональних гідрофільних груп надає їм властивості адсорбуватися на границі розділу фаз, знижуючи поверхневий натяг, а в об'ємі розчину утворюють внутрішньомолекулярні *асоціати* (міцели), заховуючи від води, поганого для них розчинника, свої бокові вуглеводневі радикали. Чим довші бокові вуглеводневі радикали, тим сильніша гідрофобна взаємодія між ними, тим компактніше гідрофобне ядро в асоціаті, тим більше взаємно нейтралізованих функціональних груп, йонних пар виходить на поверхню такої асоціативної колоїдної частинки. Підвищення температури адекватно збільшенню гідрофобності, а значить і виходу на поверхню більшого числа таких йонних пар, збільшує їхню дисоціацію

і у кінечному рахунку приводить до переходу макромолекул у такий конформаційний що протилежно зарядженим йонам стає вигідніше взаємно нейтралізуватися протилежно зарядженими йонами чужих макромолекул, перевагу набуває утворення міжмолекулярних йонних пар і система структурується, що й проявляється підвищенням вязкості з підвищенням температури аж до утворення «горячих студнів». Вдбувається своєрідний йонний обмін – асоціати із молекулярнодисперсного стану переходять у структурований. А поскільки у будь-який колоїдний асоціат входить певна кількість молекул ПАР, то макромолекули полімерних ПАР, утворюють так звані гідрофобні петлі, пов'язані між собою ковалентно, які можуть складуватися відповідні спіралі як це характерно, наприклад, для натуральних поліпептидів (білків), нуклеїнових кислот. Кількість таких гідрофобних петель у спіралі (P) залежить від ступеню асоціації (m) мономерних ланок, що

формують асоціат (гідрофобне утворення) та ступеню кополімеризації (n) макромолекули поліамфоліту:

$$P = n / m, m = 4\pi L^2 \Gamma_{max} N_A,$$

де L – довжина бокового вуглеводневого радикалу (R) в *амстремах*, Γ_{max} – максимальна адсорбція молекул ПАР у поверхневому адсорбційному шарі на межі розділу водний *розчин/повітря* за Ленгмюром, а N_A – число *Авогадро*. Нами знайдено, що макромолекула поліамфоліту (*ПАМ-4*, $n = 116$), яка має чотири атоми вуглецю у радикалах (R), у водних розчинах утворює 6 *гідрофобних петель* – внутрішньо молекулярних асоціатів. Макромолекула *ПАМ-8* ($R = C_8H_{17}$, $n = 40$) утворює лише дві гідрофобні петлі, а для утворення гідрофобного асоціату потрібно аж дві макромолекули поліамфоліту *ПАМ-12* ($R = C_{12}H_{25}$, $n = 6$).



Віскозиметричні дослідження водних розчинів створених нами *поліамфолітів* показали, що в'язкість (η), наприклад, 5% водного розчину найменш гідрофобного поліамфоліту (*ПАМ-4*) при підвищенні температури розчину від 25 до 80°C закономірно зменшується (звичайне явище), а в'язкість аналогічного розчину *ПАМ-8* уже від температури не залежить (уже аномальне явище), тоді, як в'язкість найбільш гідрофобного поліамфоліту *ПАМ-12* з підвищенням температури збільшується приблизно у 50 разів, а при температурі вище 80°C п'ятипроцентний розчин *ПАМ-12* переходить у твердий (студнеподібний) стан – «горячий студень», який при охолодженні повертається

у початковий рідкий стан. При чому процес підвищення в'язкості при нагріванні і розрідження такого «*горячого студня*» при охолодженні проходить по одній і тій самій кривій – без *гістерезису*. Таке аномальне явище можна повторювати безкінечно.

Нами показано, що процес підвищення в'язкості (η) водних розчинів гідрофобних поліамфолітів (*ПАМ-10* – *ПАМ-16*) при нагріванні описується експоненціальним рівнянням:

$$\eta = \eta_0 \exp(-\Delta H/RT); r = 0,96-0,98$$

протилежним за знаком відомому рівнянню *Ейрінга-Ендрейта* $\eta = \eta_0 \exp(+\Delta H/RT)$, якому підпорядковуються більшість полімерів як у водних, так і в органічних середовищах, а також у розплавах.

Згідно *Кемпбелу* ймовірність того, що макромолекули, які зіткнулися матимуть достатню енергію і необхідну орієнтацію для утворення структури – *горячого студня*, пропорційна добутку: $e^{-\Delta H/RT} e^{\Delta S/R}$ [14], де ΔH – зміна енергії, а ΔS – *ентропія процесу*.

Таким чином, на прикладі створених нами гребнеподібних поліамфолітів ми вперше показали [15], що змінюючи лише довжину бокових вуглеводневих радикалів, тобто, гідрофобність, можна створювати поліамфоліти як з верхньою критичною температурою змішування (*ВКТЗ*), в'язкість яких зменшується при нагріванні (звичайне явище), так і поліамфоліти (*ПАМ-10* – *ПАМ-14*) з нижньою критичною температурою змішування (*НКТЗ*), в'язкість водних розчинів яких збільшується при нагріванні. Така аномальна поведінка наших гідрофобних поліамфолітів у водних розчинах підтверджується даними кондуктометричних та рентгенівських досліджень і у певному наближенні нагадує поведінку натуральних пептидів.

Добре відомо, що при підвищенні температури кров у хворого загущується і часто для зняття небезпеки летальності організм просто ззовні охолоджують льодом, щоб зменшити густину крові, зробити її рідкішою, менш в'язкою... Крім того, для зменшення в'язкості, тобто збільшення *текучості* (*розрідження*)

крові часто хворому вводять аспірин, на нашу думку, щоб нейтралізувати основні (заряджені позитивно) групи у компонентів білка. Щось, може лише у дуже далекому наближенні, спостерігали й ми. Після нейтралізації частини основних груп кислотою (також й аспірином) гідрофобні поліамфоліти втрачають здатність до підвищення в'язкості при нагріванні їхніх водних розчинів. Такий самий ефект проявляється і при нейтралізації кислотних груп поліамфолітів основами. Тобто, щоби позбутися ефекту загущення водного розчину поліамфоліту з температурою, то треба зсунути рівновагу у будь-який бік від *ізоелектричної* точки. Якщо кров має амфотерні властивості, то добавкою аспірину (кислоти) й досягається ефект розрідження... Стабілізують процес підвищення в'язкості з температурою і добавки електролітів (хлористого натрію, калію та ін.) – солі, надлишок яких також шкідливо впливають на артеріальний тиск та інші процеси живого організму...

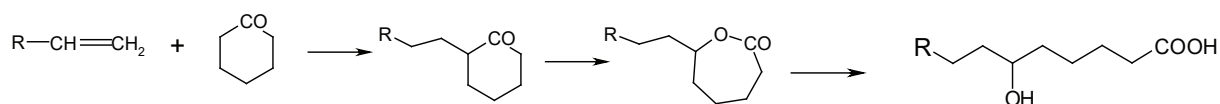
Цікаво, що на прикладі поліамфолітів спостерігаються й інші незвичайні для полімерів ефекти. Виявилось, що однотипні полімери з меншою молекулярною масою (ступенню полімеризації) мають вищу характеричну в'язкість ($[\eta]$). Цей ефект також є характерним для природних поліпептидів – після розрізання макромолекул білка тромбіном утворюються менші макромолекулярні фрагменти, але в'язкість розчинів цих фрагментів підвищується...

Зрозуміло, що ми не зробили на основі цих даних якихось принципових висновків. Для цього не вистачило ні кваліфікації, ні часу... Зате у цій серії водорозчинних поліе-

лектролітів було створено і значно простіший продукт – “*Поліам*”: застосування якого у виробництві паперу дозволяє практично повністю виключити сульфат алюмінію і таким чином зробити це дуже брудне виробництво екологічно чистим, зокрема й для поліпшення екології озера Байкал. У Центральному інституті паперу (м. Пушкіно під Москвою) окрім цього було показано, що наш “*поліам*” практично повністю вибирається із технологічної ванни (не забруднює стічних вод) і підвищує якість паперу. На Дослідному заводі в Новокуйбишевську (Самарська область) було виготовлено дослідну партію цього продукту і розроблено план його промислових випробувань. Не збулося. Розвалився СРСР і мій партнер, власне відповідальний за цю спільну роботу із Центрального інституту паперу по телефону мені відповів: «... а с вами, хохлами я никаких дел иметь не хочу»... Чому він так? У нас з ним були тільки добрі, я уважав, дружні стосунки...

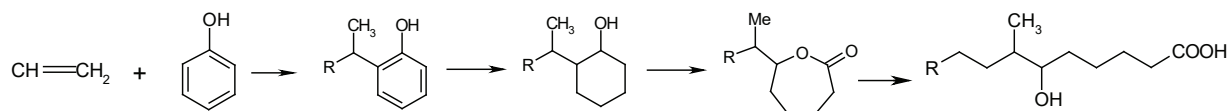
Та у нас проводилися й інші, не менш цікаві роботи, зокрема спрямовані на синтез та створення вищих жирних гідроксикарбонових кислот, солі яких є ефективними загущувачами консистентних пластичних мастил для машин та механізмів [16].

Нами показано, що найцікавішими, після 12-гідроксистеакринової кислоти, яка виготовляється гідруванням рицинової кислоти, складової компоненти касторової олії, виявилис 6-гідроксикарбонові кислоти, вперше отримані нами вільнорадикальним аклілюванням (за методом *Гараша*) циклогексанона вищими *α-олефінами* з наступним окисненням отриманих 2-алкілциклогексанонів органічними надкислотами за методом *Байєра-Віллігера* [17]:



Якщо замість *циклогексанону* виходити із *циклододеканону*, то в аналогічний спосіб та в аналогічних умовах нами вперше було отримано й синтетичну 12-гідроксистеаринову кислоту [18, 19]. Подальший розвиток

цих досліджень дозволив нам отримувати і 7-метил-6-гідроксикарбонові кислоти [20]. У цьому випадку прийшлося виходити із продуктів орто-алкілювання фенолу вищими *α-олефінами*, за схемою:



Усі створені таким чином гідроксикарбонові кислоти виявилися ефективними згущувачами консистентних пластичних мастил. Дослідний зразок першої 6-гідрокси-стеаринової кислоти було виготовлено на Дрогобицькому Дослідному заводі. Однак, робота не була доведена до впровадження у виробництво, головним чином, із-за непорозумінь з у той час керівником Відділення нафтохімії, який із невідомих причин чомусь не те що претендував на авторство у цій роботі, але хотів її привласнити і заставляв мене вписати у авторське свідоцтво на цю тему і своїх друзів (к.т.н Є. В. Лебедєв) та його учнів, співробітників із колишнього свого інституту МАСМА і це йому удалось, не дивлячись на те, що робота ця й почалася, й, власне, закінчилася ще до того, як цей «науковий», керівник Сектору, чи при ньому уже Відділення нафтохімії був директором МАСМІ. За його власними словами він не може стояти під витяжною шафою, не може піти у бібліотеку, не може сісти за стіл статтю написати..., бо він лише директор... Жаж! Але таких «голеньких і непорочних», вільних від будь-яких знань директорів в Академії Наук не було і мабуть немає...

Переведений для покарання до нас старшим науковим співробітником з партійною доганою без права займати керівні посади, Скляр В. Т. швидко, заручившись підтримкою та співчуттям своїх друзів – вищих партійних керівників республіки, зумів очолити відділення нафтохімії при ІХВС АН УРСР і, не маючи ніяких наукових ні знань, ні заслуг – там таких любили він швидко ліквідував неструктурну лабораторію нафтохімічного синтезу, якою я завідував, зробив собі на її основі відділ і при майже кожній нашій зустрічі мені нагадував, що “*ти у нас докторську дисертацію не захистиш... Яка там у тебе докторська...*” За наказами того ж «наукового керівника» (він же і заступник директора) мене 9 разів переводили у різні відділи Відділення (у деякі по

два рази), при цьому доручалася нова робота, приходилося змінювати лабораторні приміщення, їх переобладнувати, число моїх співробітників із 12 скоротилося до трьох... Це робилося лише для того, щоб я таки нічого не зумів зробити..., а може, щоб не витримав й звільнився... Я не міг того зробити, бо я – “*западенець*” і галичанин, і завжди підозрювався у націоналізмі... І, як би звільнився, то роботи у Києві міг би й не знайти... Коли *Михайла Колотилу* і *Володимира Скарченка* у нашому Секторі нафтохімії “*скоротили*”, то перший три, а другий більше п’яти років були без роботи... За мною ще тягнувся “*шлейф*”, бо я добре знав і підтримував приятельські стосунки з *Василем Стусом*... Коли його заарештували, то мене дуже ретельно перевіряли... Ніби заступився за мене *Дзантимир Миколайович Тменов*, що у той час керував Сектором нафтохімії і був заступником директора – він сам мені про те й розповів.. Минулося, але дійшло до того, що у характеристиці, виданій для чергової перетестації на посаду старшого наукового співробітника, мені записали – “*склонен к созданию конфликтных ситуаций*”... Не погодилися і навіть заперестували проти цього тоді лише двоє членів партбюро, це *Лідія Петрівна Шаповалова* та професор, доктор хімічних наук *Борис Федорович Маличенко*, які добре мене знали..., а професор *Онисим Олександрович Качан* встав і мовчки покинув те засідання, зачекав поки і я вийду із того засідання і запропонував мені переходити у його відділ... Я йому подякував, але сказав Онисиму Олександровичу, що мене пообіцяв узяти у свій відділ доктор фізматнаук *Леонід Михайлович Роев*... Керівник відділення нафтохімії якимось дуже схибно знущався над тим Роевим, а відділ професора Качана *роздеребанив*... Дуже скоро цього відомого вченого не стало... Та “*трикутник*”: *В. Т. Скляр – керівник, М. І. Павленко – парторг та В. Даниленко – профорг Відділення* таку характеристику підписали...

Здивувало мене тут хіба-що те, що й Микола Павленко підписав, хоча завжди ніби був моїм близьким приятелем... Мабуть то лише мені так здавалося, або й хотілося...

Не можу відповісти на запитання, а чому зі мною В. Т. Скляр так поступав? І прийшов до висновку, що, напевне тому, що чекав від мене “удару”, та я не бив... Тому він почав бити мене першим... Потім, потім, зрозуміло, не із-за мене (Скляр і з іншими співробітниками Відділення поведився не краще – був якимось таким чоловіком, що у добрих, дружніх сприятливих умовах ні працювати, ні жити не міг) сам В. Т. Скляр постраждав найбільше. Після численних скарг і у Народний контроль, і аж у ЦК КПРС та анонімок Скляра з роботи зняли і йому довелося покинути Відділення нафтохімії...

Проте, навіть з такою негативною характеристикою академік-секретар Відділення хімії та хімічної технології Президії АН УРСР, академік НАН України Валерій Павлович Кухар мене переатестував. А, якби на його місці у той час академіком-секретарем був хтось інший, хто не знав мене, то напевне моя наукова кар’єра на цьому й завершилася би...

За планом Вченої ради Відділення я мав захистити докторську дисертацію у 1980 році, а завершеною вона була уже у 1977 році. Дисертацію я захистив аж у січні 1992 року, після того, як Скляра за численні махінації та наукову нечистоплотність зняли з роботи, а на основі і Відділення нафтохімії було створено новий – Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії (ІБОНХ НАН України). Його створив і очолив Академік НАН України Валерій Павлович Кухар. Тепер Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії носить ім’я адеміка Кухаря, що молодим відійшов у царство безконфліктних...

Втративши надію колись стати доктором наук, я перестав й думати про можливість стати доктором наук і просто працював... Робив те, що мені було цікаво, те що міг і те що було потрібно. За моєю ініціативою та участю було організовано промислове виробництво інгібіторів корозії типу “Нафтохім” на Дрогобицькому нафтопереробному заводі. У Росії було створено виробництво серії інгібіторів корозії

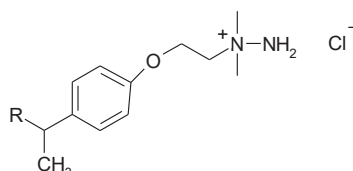
типу “Тюмень” та “Інканукр”. Деякі із них і вироблялися, і використовувалися у промислових умовах. За цикл робіт у цьому напрямку *Миннефтенпром СССР* видав мені документ, який гласив: *«результаты этих работ позволяют СССР сократить закупки по импорту реагентов для нефтестроения на сумму в 25 миллионов долларов ежегодно»*. Мене якось все це ніби й не зачіпало, я просто любив працювати, вибачте за нескромність – творити. І тому найбільше горджусть, може й найпростішою за хімією роботою, внаслідок якої на Калушському концерні «Хлорвініл», власне, лише за моєю ініціативою було організовано промислове виробництво (до 6000 тон/рік) амініонітрилу ЦЕДА: $\text{NC} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{CN}$, як прекурсора чи сировини для виробництва інгібітора корозії «Нафтохім-3» у Дрогобичі. Робота почалася з хімічної формули, написаної мною на папері, і пройшла шлях від розробки технологічного регламенту, проекту, риття каналів для фундаменту, будівництва промислової установки і серійного випуску продукції на автономній (під відкритим небом) трьохповерховій установці з двома реакторами на 25 м³ кожний. Процес було відпрацьовано настільки, що задана температура 80°C без охолодження і підігріву трималася в межах одного градуса... Зрозуміло, що багато уваги приділяв цій роботі *Мойсей Шейлікович Кендіс*, у відділі якого я найбільш успішно й працював провідним науковим співробітником, а він забезпечував і фінансування наших досліджень, і реалізацію наших наукових розробок... Та, сталося. Здох СРСР. Завдяки підтримці академіка В. П. Кухара я захистив докторську дисертацію, а *Мойсей Шейлікович* назавжди виїхав до Америки... і десь через рік там помер і нам не вдалося здійснити його мрію – реалізувати наші розробки і на світовому ринку... А, здавалося, що він лише з такою метою й перебирався до США...

А на Україні почалася розруха. Ніби є Українська незалежна Держава, але нема грошей... На роботі перестали виплачувати заробітну плату, працівників відправляють у вимушену безоплатну відпустку... Та мені ніби і тут усміхнулася доля. За конкурсом на мій

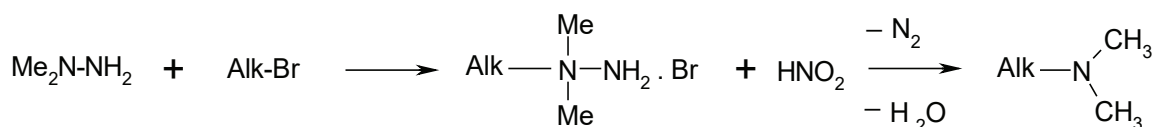
проект на розробку технології знешкодження (утилізації) рідкого ракетного пального (*гептилу*) Міністерство оборони виділило деякі кошти...

У Світі на той час не було технології знешкодження, власне, хімічної переробки цієї надзвичайно і токсичної, і канцерогенної речовини, бо ядерні держави ще не роззброювалися. Україна першою взяла на себе такі зобов'язання, отримавши від ядерних держав "меморандум" про гарантії воєнної безпеки та територіальної цілісності. Як ми тепер бачимо – лише нічого не вартий папірець, а один із тих «гарантів» і наш "стратегічний партнер" уже окупував Український Крим, частину Донбасу, та Причорномор'я і веде жорстоку війну на знищення нашої Держави, власне, на повне знищення Української держави та винищення до ноги українців... Жах! Але українці чомусь на це не зважають – ніби не вірять, що їх синів, чоловіків, братів та батьків *русскіє*, ніби на завжди "наші старші брати", що *вийшли разом із нами та білорусами із однієї коліски*, жорстоко убивають, спалюючи усе живе і неживе вогнем батарей та ракет "град", «бук», «смерч», «калібр» та «кинджал»... Погрожують застосувати проти нас і термоядерну зброю. Ракетне паливо для балістичних ракет русскіє фашисти-путінці не ліквідували..., а тоді, у 90-ті роки минулого століття існувала й інша загроза – від величезних запасів тепер уже непотрібних ракетних палив та окислювачів, а це "гептил", "аміл", "самін" та ін.

Хімію "гептилу" я уже трошки знав, бо колись ми використовували його як сировину для синтезу інгібіторів корозії "Інканукр" (інгібітор корозії Академії Наук України). У промислових дослідних партіях його виготовляли у Держинську Нижньоновгородської області в Росії і застосовували на нафтопромислах *Нефтеюганська*:

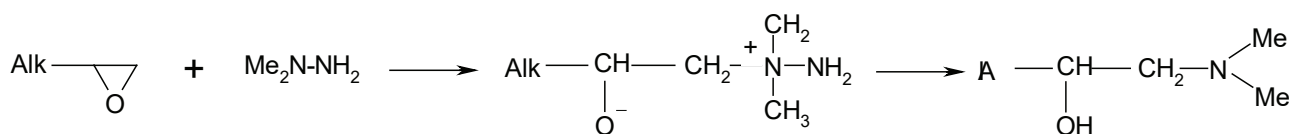


Та щоб вирішити проблему утилізації *гептилу* необхідно було вивчити властивості цієї речовини повніше. Уже попередні дослідження показали [21], що найбільш активним реакційним центром у молекулі несиметричного диметилгідрозину виступає третинний атом азоту, а вільну *аміногрупу* за реакційною здатністю можна було прирівняти до звичайної, мало реакційноздатної метильної групи. Власне, то уже було показано у синтезі *інканукра*, де ми *НДМГ* алкилювали нонілфеніл-β-хлоретилловим етером. Цікаво, але ми вперше показали, що отримані таким чином *N*-алкил-*N,N*-диметил-*N*-аміноіміни та їхні солі можуть бути використані, як ефективні прекурсори в органічному синтезі. Так, нами показано, що *діазотуванням* (дія азотистої кислоти) із четвертинних солей амонійімінів практично кількісно утворюються третинні *диметиалкіламіни*:

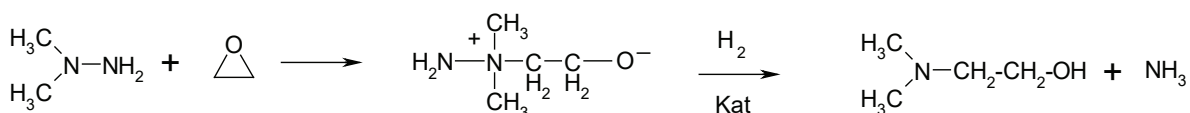
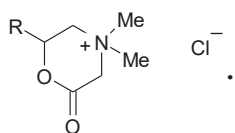


Виявилося, що четвертинні *амонійіміни* практично з кількісним виходом утворюються при взаємодії *НДМГ* з оксидами алкенів, після

діазотуванням яких, можуть й найпростішим способом утворюються відповідні третинні *аміноалканоли*:



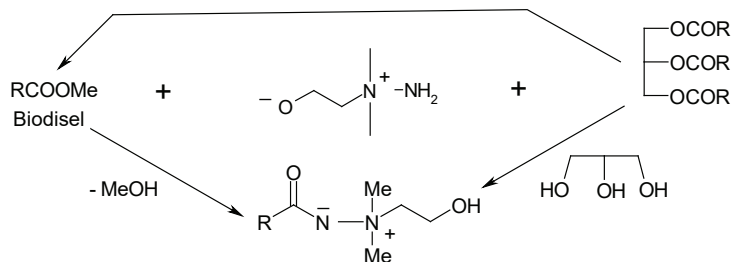
Взаємодією отриманих аміноалканолів з естерами монохлороцтової кислоти ми отримали дуже цікаві гетероциклічні четвертинні солі, що за властивостями є катіонними ПАР:



Технологію такого процесу можна було б реалізувати на одному із мобільних заводів фірми “*Thiokol*” (ми такі переговори вели з представником тієї фірми *І. Ужинським*), наприклад, переданих Росії урядом *США* для знешкодження гептилу. Різниця тільки у тому, що за технологією “*Thiokol*” несиметричний диметилгідразин відновлюють до диметиламіну, що не вирішувало проблему повно, бо із диметиламіну на тій же самій установці легко можна було і диметиламіну отримувати і *НДМГ*...

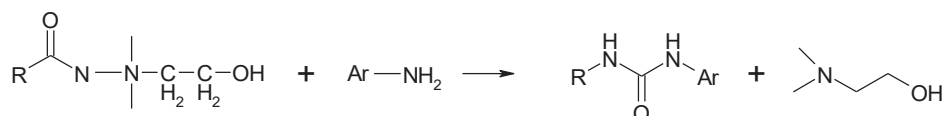
Якщо виходити із найдоступнішого оксиду етилену, то внаслідок цієї реакції утворюється *диметиламіноетанол*: $\text{Me}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$, який широко застосовується у фармацевтичній хімії (виробництво холіну та ін.). Та, очевидно, найперспективніше буде і отримувати *диметиламіноетанол* і таким чином знешкоджувати *гептил* простим каталітичним гідрування *гідроксиетиламонійіміну*, отриманого взаємодією *НДМГ* з оксидом етилену:

Україна замість таких заводів отримала від Америки лише кошти для будівництва дуже ненадійних сховищ для *НДМГ*. Як виявиться пізніше, Україні ні такі сховища, ні такі заводи виявилися непотрібними, бо керівництво Збройних сил України ще радянського зразку якимось непомітно комусь продало усі 5000 т гептилу. Непотрібною виявилася і розроблена нами технологія його знешкодження та отримання на його основі нових поверхнево-активних речовин амоній-імінного типу, наприклад, на основі натуральних тригліцеридів (ріпакова олія, чи соняшникова олія) та оксиду етилену:

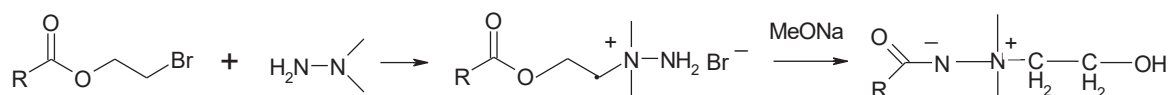


Цей найпростіший спосіб і знешкодження гептилу і отримання на його основі ефективних у нафтодобуванні інгібіторів та одночасно емульгаторів довести до практичного використання нам не удалось, хоча необхідний регламент було підготовлено і передано на фірму «*Барва*» в Івано-Франківську. Та за таку роботу треба було відповідно заплатити, тобто поділитися з «*Барвою*» тими коштами, що були виділені нам на цю роботу. Та на-

чальник наукового центру Міноборони України не захотів ні з ким ділитися... Він хотів цю роботу тягнути «вічно»... Врешті-решт гептил продали і наша технологія виявилася непотрібною... Та тут, мабуть, варто було б підкреслити, що у процесі розробки способів утилізації, хімічної переробки і знешкодження гептилу нами було знайдено способи такі отримання алкіларилкарбамідів (дизаміщених сечовин):

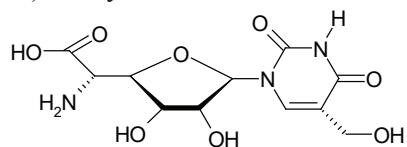


Та невідоме раніше перегрупування:

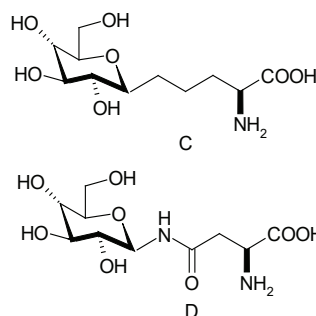
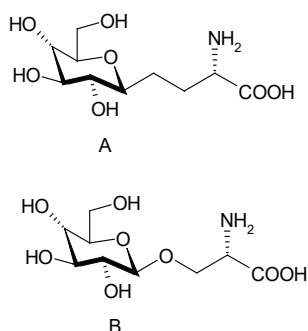


На цьому моя активна, експериментальна діяльність в органічній хімії закінчилася. З 2005 року за дорученням академіка Національної Академії Наук України, Валерія Павловича Кухаря я перейшов на “літературну” роботу. Почав писати оглядові статті, присвячені синтезу, каталітичному та асиметричному, непротеїногенних амінокислот, найцікавішими із яких є “*ω*-Гетерилзаміщені *α*-амінокислоти” [22] (Танчук Ю. В., Кухар В. П. *Журнал орг. та фарм. Хімії.* – 2006. Том 4, вип. 1(13). –

Ст. 3–27.), типу амінокислоти:

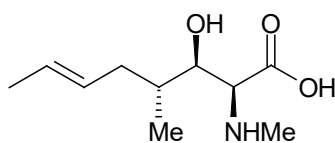


яка входить у структуру поліоксинів; “Похідні оксазолідину у синтезі *C*-гетерил- та *C*-гліцидил-*α*-амінокислот” [23] Танчук Ю. В., Кухар В. П., Танчук В. Ю. *Журнал орг. та фарм. хімії.* – 2007. Том 5, вип. 1(18). – Ст. 3–24.), типу *C*-гліцидил-*α*-амінокислот (*C* і *D*):

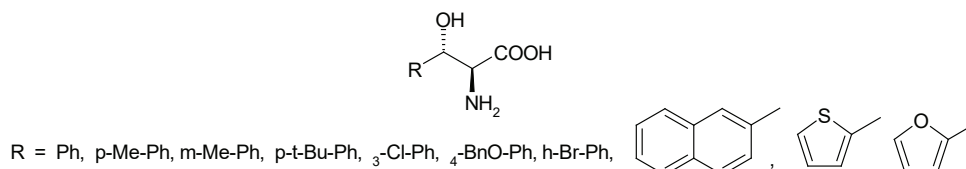


які є *C*-ізостерами галактозил-*O*-серину (*A*) та галактозиласпарагіну (*D*); «*β*-Гідрокси-*α*-амінокислоти. Асиметричний синтез», I, II [24] (Кухар В. П., Танчук Ю. В. *Журнал орг. та фарм.*

Хімії. – 2010. Том 8, вип.2(30) – Ст. та [25] Кухар В. П., Танчук Ю. В. *Журнал орг. та фарм. Хімії.* – 2010. Том 8, вип.4(32) – Ст.21–39), типу 1,4-(2'-бутеніл)-4-метил-*N*-метил-*L*-треоніну:

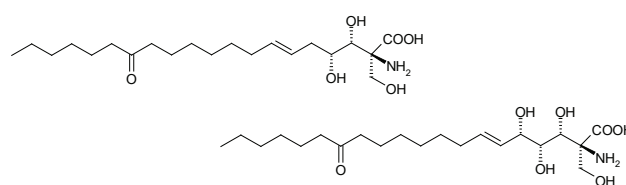


яка входить у структуру циклоспорину та інших *β*-гідрокси-*α*-амінокислот, наприклад, (2*R*,3*S*)-*β*-гідроксифенілаланіну:



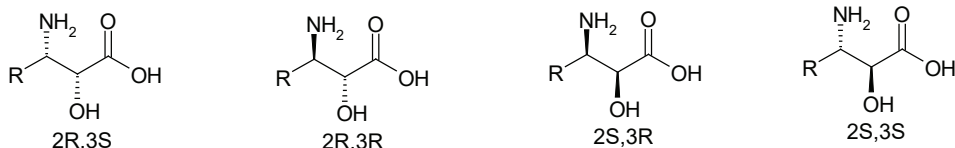
та багатьох інших природних антибіотиків (*Cyclotmarin A*, *Callipeltin A*, *Paruatamide A*).

До *β*-гідрокси-*α*-амінокислот також відносяться й такі сильні імуносуперсанти як *Myriocin* та *Spingofungin E*:



повний синтез яких здійснений японськими хіміками, і ці складні роботи також розглянуто у нашому огляді.

Навпаки, *гідроксиамінокислоти*, гідроксильна та аміногрупи у яких знаходяться відповідно у α - та β -положеннях по відношенню до карбоксильної групи, як фармакофори входять у структуру *Бестатину*, *Амастатину*,

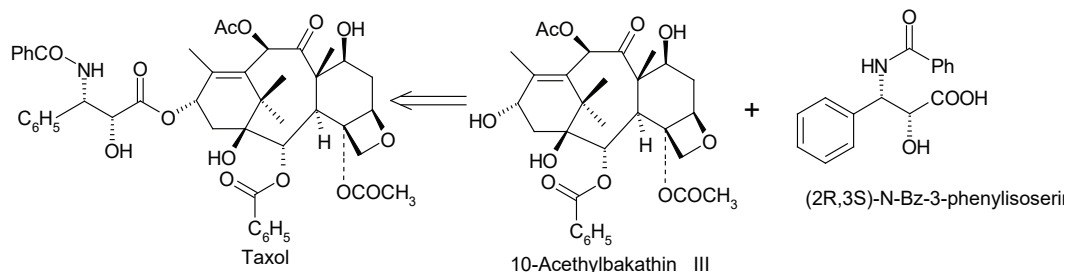


Таксол було виділено із кори тихоокеанського тису *Taxus brevifolia*, але, не дивлячись на його лікувальні властивості для всіх видів злоякісних захворювань та ракових метастаз як у сенситивному, так і у резистентному станах, цей *терпеноїд* тривалий час не знаходив широкого клінічного застосування, головним чином із-за низького (від 40 до 160 мг/кг) вмісту його у корі дерева та через складну технологію його виділення із цієї природної повільно відновлю-

Фебестину, *Мікрогеніну* та таких синтетичних інгібіторів амінопептилаз як *HIV KNI-227*, *KNI-272* та багатьох інших природних та синтетичних біологічно важливих речовин та лікувальних засобів. Однак, лише відкриття *Паклітакселу* чи *Таксолу* стало найважливішим стимулом для інтенсивного розвитку хімії цих α -гідрокси- β -амінокислот:

ваної сировини – після обдирання кори дерева гине. Тому назріла потреба пошуку як нових джерел, так і способів отримання цієї вкрай важливої речовини.

Ретросинтез та всебічні хімічні та інструментальні дослідження показали, що *Таксол* є моноестером поліфункціонального дитерпеноїдного поліолу – *10-Ацетилбакатину III* та *(2R,3S)-3N-бензоїл-2-гідрокси-3-фенілпропіонової кислоти* (*N*-бензоїл-3-фенілізосерину):



Ці дані значною мірою розчарували дослідників, бо, якщо досить просту амінокислотну компоненту – *(2R,3S)-N-бензоїл-3-фенілізосерин* можна синтезувати, то такий складний за структурою та стереохімією терпеноїдний алкоголь як *10-ацетоксибакатин III* отримати синтетичним способом ніби ще ні кому не вдалось. Однак дослідникам пощастило. У 1988 році *Denis* із співробітниками повідомили, що у листі (голоках) європейського тису *Taxus baccata* є терпеноїдний алкоголь *10-деацетилбакатин*, який за структурою та стереохімією цілком відповідає основному компоненту *таксола*, причому цього алкоголю у листі європейського тису значно більше – до 2г на 1 кг і листя є відновлюваною сировиною:

З тих пір й почався інтенсивний розвиток хімії як гомологів, так і похідних *таксолу*, а також ще більше різноманітних аналогів *(2R,3S)-N-бензоїл-3-фенілізосерину*. Цікаво тут те, що синтез амінокислотних складових *таксолу* розвивався практично одночасно з розробкою в цілому *таксолів*. Їх нині відомо багато.

Таким чином була створена, можна сказати, окрема хімія найефективніших протиракових медичних препаратів – *таксоїдів*. Корот-

ко ми проаналізували цей матеріал у нашому огляді – “*Асиметричний і каталітичний синтез α -гідрокси- β -амінокислот*”, [26] Танчук Ю. В., Кухар В. П., *Каталіз і нефтехімія*, 2011 (19). – С. 1–47. Зрозуміло, що ні біологічних, ні медичних аспектів цієї проблеми ми не торкались.

Висновки

Власне, набравшись досвіду на аналізі цього великого матеріалу з синтезу *непротеїногенних* функціонально заміщених амінокислот, я прийшов до висновку, що звичайною, класичною органічною хімією у стінах академічних наукових закладів займатися уже не варто. Найкращі синтетичні барвники, полімерні матеріали, інсектициди та й найпростіші біологічні матеріали на основі похідних аліфатичних, ароматичних та й гетероциклічних сполук, мабуть, уже створені, і тому основним і найбільш перспективним напрямком подальшого розвитку органічної хімії є *асиметричний синтез*, який дозволяє створювати нові, часто аналогічні природним, речовини з високими біологічно-активними та лікувальними властивостями. Тому я вважаю, що хіміки-органіки на даному етапі та в майбутньому мають у своїх дослідженнях, якої б вони галузі органічної хімії не стосувалися, замінити, наприклад, традиційні ароматичні циклічні системи – бензол, толуол та ін. на аналогічні циклічні системи природного походження, наприклад, на моноцукри, ди- та полісахариди, амінокислоти... Думаю, що у всіх випадках і лікарські засоби, і високомолекулярні сполуки були б значно менш шкідливими, ніж аналогічні продукти на основі ароматичних вуглеводнів нафтового чи вугільного походження. Такі роздуми привели мене до того, щоб написати спеціальну статтю – [27] “*Цукри, жири та їх похідні як реагенти для органічного синтезу*” – *Каталіз і нефтехімія*, 2008, (16), 27–37.

Що ще хотів зробити і не зробив? Багато! Шкодою, що обставини заставили мене закинути хімію індигоїдних барвників. Як був би мудрішим, то міг би вмовити мого учителя, професора П. С. Пелькіса взяти, наприклад, за основу своєї кандидатської дисертації, хоча б *1-гідрокси-4-метоксинафталін*.

Я знайшов ефективніший, ніж то робилося на *IG Farbenindustrie* спосіб для його синтезу і він легко вступає у реакцію з ароматичними солями діазонію, чим, власне в основному займався відділ *Синтетичних біологічно-активних речовина*... Хотів написати статтю, а, може, й книгу, бо матеріалу тут дуже багато, з хімії аміноцукрів. Для цього уже ознайомився з проблемою. Так-сяк освоїв комп'ютер, дуже підігнав свою англійську мову та, найголовніше, навчився орієнтуватися у хімічній асиметрії... Не вдалось, пішов на пенсію. Не вдалося створити і нову галузь – *колоїдну органічну хімію*, адже фізична органічна хімія є і успішно розвивається, то чим гірша колоїдна?

Та, як було написано на персні царя Соломона – “*Все минає*”... Є п'ять дипломів, є 303 наукові статті, є 71 Авторське свідоцтво і два уже українські патенти... Працювало колись чотири виробництва інгібіторів корозії – два у Росії, два в Україні, промислова установка аміно нітрилу (*ЦЕДА*). Не створив *наукової школи* (підготував лише трьох кандидатів наук) – не дозволяли обставини. Був лише старшим, а потім провідним науковим співробітником і завжди принциповим беспартійцем... Уже після аспірантури не мав ніяких ні учителів, ні керівників... З вдячністю згадую Академіка *НАН України Федора Даниловича Овчаренка*, який підтримав мене при розробці, я сказав би, термодинамічних основ процесу міцелоутворення у водних розчинах колоїдних поверхнево-активних речовин. Він посприяв опублікуванню у *Колоїдному Журналі* моїх семи перших статей, присвячених цьому питанню... Власне, я завжди робив тільки те, що хотів, те, що міг... і вважаю це найбільшим щастям для дослідника...

Список використаної літератури

- [1]. А. s 143805 SSSR, В. і. № 1962. Yu. V. Tanchuk, L. H. Vinograd. Sposob polucheniya 4,5-benzizatina. (*In russian*).
- [2]. А. s. 166685, В. і. № 23–1964. Yu. V. Tanchuk, R. G. Dubenko, P. S. Pel'kis // Sposob polucheniya Trimetilentrisul'fona; А. s. 161730, В. і. № 8–1964. (*In russian*).
- [3]. А. s. V-247–1964 В. і. № 4–1967. Yu. V. Tanchuk, R. G. Dubenko, P. S. Pel'kis

// Sposob poducheniya Trimetilentrisul'fona. (In russian).

[4]. Gun'ko V. M., Tanchuk YU. V., Roev L. M., Kvantovohimicheskie raschety vzaimodejstviya nukleofilov s proizvodnymi akrilovoj i maleinovoj kisloty // Teoret. i eksperim. himiya.– 1983.– 19, № 3.– 288–294. (In russian).

[5]. Tanchuk YU. V. SHaturskaya V. P. Termodinamicheskie issledovaniya reakcii monoetanolina s dietidovym efirom maleinovoj kislot // ZHOrH.– 1978.– 14, vyp. 11. – S. 2336–2339. (In russian).

[6]. Tanchuk Yu. V Kriticheskaya koncentraciya micelloobrazovaniya i stroenie poverhnostno-aktivnyh veshchestv// Dokl. AN USSR, Ser. B.– 1976, № 10. – S. 914–918. (In russian).

[7]. Tanchuk Yu. V Kriticheskaya koncentraciya micelloobrazovaniya i stroenie ionnyh PAV// Kolloidn. zhurn.– 1977.– 39, № 4. – S. 725–724. (In russian).

[8]. Tanchuk Yu. V. Poverhnostno-aktivnye veshchestva. Himicheskoe stroenie i svojstva// Neftepererabotka i neftekhimiya. – Kiev: Naukova dumka.– 1991. Vyp. 41. -S. 12–23. (In russian).

[9]. Tanchuk Yu. V. Kolloidno-himicheskie svojstva kalievych solej alkilmerkaptoyantarnyh i alkilmerkaptopropionovyh kislot v vodnyh rastvorah // Ukr. him. Zhurn. 1985. № 8. – S. 809–814. (In russian).

[10]. Tanchuk Yu. V. O gidrofil'no-lipofil'nom balanse v molekulah PAV// Dokl. AN USSR. Ser. B.– 1977. № 2. – S. 152–155. (In russian).

[11]. Tanchuk Yu. V. Kolloidn. zhurn. GLB kolloidnyh PAV i novyj metod ego opredeleniya // Kolloidn. zhurn.– 1977.– 39, № 5. S. 901–905. (In russian).

[12]. Tanchuk Yu. V., Yablon'ko B. M. Sopolimerizaciya vysshih al'fa-olefinov i maleinovogo angidrida // Ukr. him. Zhurn.– 1989.– 55, № 3. S.– 311–315. (In russian).

[13]. Tanchuk Yu. V., Yablon'ko B. M., Bojko V. V. Sintez grebneobraznyh poliamfolitov i anomal'naya temperaturnaya zavisimost' vyazkosti ih vodnyh rastvorov// Ukr. him. zhurn.– 1982.– 48, vyp. 8. – S. 871–876. (In russian).

[14]. Tanchuk Yu. V., Yablon'ko B. M., Ladchenko S. Yu. Vliyanie dliny bokovyh radikalov i tempertury na vyazkost' vodnyh rastvorov sopolimerov mono-N(3-butilaminopropil)-amida maleinovoj kisloty i al'fa-olefinov//Vysokomol. Soed. A.– 1987, № 7. S. 1490–1495. (In russian).

[15]. Tanchuk Yu. V. Poverkhnevo-aktyvni poliamfolity: sintez ta vlastyivosti//Katalyz y neftekhymia.– 1995, No. 1. – S. 311–315. (In ukrainian).

[16]. Tanchuk Yu. V., Kotenko S. I., Maskaev A. K., i dr. Sintez oksikarbonovyh kislot// Neftekhimiya. 1978.– 18, № 1. – S. 118–123. (In russian).

[17]. A. s. 5028872, MKI S07 S59/ 04, Byul. № 6–1976. Yu. V. Tanchuk, S. D. Lyukas. Sposob polucheniya oksikarbonovyh kislot. (In russian).

[18] Tanchuk Yu. V., Kotenko C. I. Sintez 7-metil-6-oksikarbonovyh kislot// Ukr. him. zhurn.– 1988.– 54. – vyp. 1. – S. 81–85. (In russian).

[19]. A. s. 833945, MKI S07 S49/ 413. Byul. № 20–1991. Tanchuk Yu. V., Kotenko S. I., Tarasenko P. V. Sposob polucheniya 2-alkilciklo-dodekanonov. (In russian).

[20]. Tanchuk Yu. V., Kotenko S. I., Rozhenko A. V. Sintez 2-alkildodekanona i 12-stearinovoj kisloty// ZHOrH – 1989. – 254, vyp. 4. S. 776–779. (In russian).

[2 1] . T a n c h u k Y u . V . , Kukhar V. P. Nesymetrychnyi dymetylhidrazin. Khimichni peretvorennia ta utylizatsiia//Katalyz y neftekhymia.– 2007. No. 15. – S. 87–93. (In ukrainian).

[22]. Yuly Tanchuk. Chemical Processing of fluid Propellant Heptyl: Synthesis and properties of the surface active substances obtained from Heptyl. Demilitarisation of Munitions. NATO ASI Series. 1997. – Vol. 16. – P. 111–128.

[23]. Tanchuk Yu. V., Kukhar V. P. omeha-Heterylzamishcheni alfa-aminokysloty. Zhurn. orh. ta farmkhimii.– 2006. 4, vyp. 1(13)–S. 3–27. (In ukrainian).

[24]. Tanchuk Yu. V., Kukhar V. P., Tanchuk V. Yu. Pokhidni oksazolidynu u syntezi S-heteryl alfa-amino-kyslot// Zhurn. orh. ta

farmkhimii.– 2007. –5, vyp. 1(18). – S. 3–24. (In ukrainian).

[25]. Kukhar V.P., Tanchuk Yu. V. beta-Hidroksy-alfa-aminokysloty. Asymetrychnyi syntez. -I. Zhurn. orh. ta farmkhimii.– 2010.– 8, vyp. 2 (30)) -. S. 3–27; II. Zhurn. orh. ta farmkhimii.– 2010.– 8, vyp. 2 (32). S. 21–39. (In ukrainian).

[26]. Kukhar V. P. Tanchuk Yu.V. Asymetrychnyi syntez alfa-hidroksy-beta-amino kyslot // Katalyz y Neftekhymia.– 2011. 19. – S. 1–47. (In ukrainian).

[27]. Yu. V. Tanchuk. Tsukry, zhyry ta yikhni pokhidni yak reahenty dlia orhanichnoho syntezu // Katalyz y Neftekhymia.– 2008. –16. – S. 27–37. (In ukrainian).

Стаття надійшла до редакції 12.08.2023 р.

UDC547

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.3.288155>

MY LIFETIME IN CHEMISTRY

Yu. V. Tanchuk

Institute of Bioorganic Chemistry and Naphthochemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Ukraine, 02094 Kiev, st. Murmanska, 1

V_tanchuk@yahoo.com

**About the view of scientific activity doctor of chemical sciences, professor
Yulii Volodimirovich Tanchuk**

Summary

Looking back at the example of the first hundred years of the formation of science and the last development of important fields of organic chemistry along the path of fundamental achievements, applied research and the development of complex results in important ways for the development of new scientific aspects in various scientific fields small processes, and for significant industrial productions of new materials and speeches, the effectiveness is shown on a large scale correctly selected methodological approaches to the development of difficult of technological tasks.

It has been given a low application in the distance to the synthesis of new speeches, which is confirmed by pointing to similar structural schemes, certificates and patents for inventions, approval at scientific forums and publications in prestigious publications to fully describe their power and potential for the sphere of occupancy.

Actually, having gained experience in analyzing this extensive material on the synthesis of non-proteinogenic functionally substituted amino acids, I came to the conclusion that it is no longer worthwhile to study ordinary classical organic chemistry within the walls of academic scientific institutions. The best synthetic dyes, polymeric materials, insecticides and simple biological materials based on derivatives of aliphatic, aromatic and heterocyclic compounds have probably already been created. Therefore, the main and most promising direction for the further development of organic chemistry is asymmetric synthesis, which makes it possible to create new, often similar to natural substances with high biologically active and medicinal properties. Therefore, I believe that organic chemists at this stage and in the future should replace, for example, traditional aromatic cyclic systems – benzene, toluene, etc., in their research to similar cyclic systems of natural origin.

Keywords: organic chemistry, thermodynamic processes, quantum chemical calculations, synthesis

УДК 547

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.3.288155>

МОЇ ПІВСТОЛІТТЯ В ХІМІЇ

Ю. В. Танчук

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, Україна, 02094 Київ,
вул.Мурманська, 1
V_tanchuk@yahoo.com

Огляд наукової діяльності доктора хімічних наук, професора Юлія Володимировича Танчука

Реферат

В огляді на прикладі власного півстолітнього досвіду становлення науковця і послідовного розвитку важливих галузей органічної хімії шляхом фундаментальних досліджень, прикладних розробок і впроваджень комплексних результатів важливих як для розуміння нових наукових аспектів різноманітних хімічних процесів, так і для значущих промислових виробництв нових матеріалів і речовин масштабно показано результативність правильно вибраних методологічних підходів до розв'язання непростих технологічних задач.

Наведено низку прикладів вдалого синтезу нових речовин, що підтверджено наведеними відповідними структурними схемами, свідоцтвами і патентами на винаходи, апробацією на наукових форумах публікаціями в престижних виданнях, де досить повно описано їх властивості і можливі сфери застосування.

Власне, набравшись досвіду на аналізі цього великого матеріалу з синтезу непротеїногенних функціонально заміщених амінокислот, я прийшов до висновку, що звичайною, класичною органічною хімією у стінах академічних наукових закладів займатися уже не варто. Найкращі синтетичні барвники, полімерні матеріали, інсектициди та й найпростіші біологічні матеріали на основі похідних аліфатичних, ароматичних та й гетероциклічних сполук, мабуть, уже створені. Тому основним і найбільш перспективним напрямком подальшого розвитку органічної хімії є асиметричний синтез, який дозволяє створювати нові, часто аналогічні природним речовини з високими біологічно-активними та лікувальними властивостями. Тому я вважаю, що хіміки органіки на даному етапі та в майбутньому мають у своїх дослідженнях замінити, наприклад, традиційні ароматичні циклічні системи – бензол, толуол та ін. на аналогічні циклічні системи природного походження.

Ключові слова: органічна хімія, термодинамічні процеси, квантовохімічні розрахунки, синтез