

Страницы истории: Н.Д. Виткевич

Сегодня я расскажу о Николае Дмитриевиче Виткевиче, одном из памятных выпускниках кафедры, человеке удивительной судьбы. В середине октября 1958 г. после полуторамесячной напряженной работы в колхозе (в хуторе Старосоленом, расположенном на острове в незадолго до этого образовавшемся Цимлянском водохранилище) наш 3 курс приступил, наконец, к учебе. В центре программы был практикум по органической химии. Предстояло за два семестра выполнить 28 синтезов. Каждый студент тогда получал двухэтажную секцию в лабораторном столе с полным набором необходимой посуды. Я еще на первом курсе решил, что стану органиком и сразу приступлю к научной работе. В качестве руководителя выбрал профессора А.М. Симонова, который и предложил мне тему. Незадолго до этого Андрей Михайлович переехал из Москвы в Ростов и возглавил кафедру. С помещениями на химфаке (а тогда он находился в пер. Университетском в центре города) было очень трудно. Даже аспиранты занимались наукой в учебных лабораториях, к тому же работавших в две-три смены. Я повесил замок на своей секции, а чтобы выкроить время, нередко оставался до 10–11 вечера. Часто работал и по выходным дням. Благодаря этому удалось выполнить все синтезы за один семестр, высвободив для научной работы весь второй. Понятно, что в отсутствие преподавателей и лаборантов нередко требовалась помощь или совет. Рядом с Практикумом были четыре небольших связанных друг с другом комнаты для хранения посуды, реактивов, микроанализа и просто для отдыха персонала. В одной из них заведующий кафедрой организовал свой кабинет. В нем была небольшая тяга и два совсем небольших лабораторных стола. За одним работал будущий декан факультета, а в те времена лаборант, Николай Кондратьевич Чуб, за другим – первый аспирант Андрея Михайловича в Ростове Николай Дмитриевич Виткевич. К нему я и обращался за советами. Н.Д. сухо, если не сказать сурово, выслушивал меня, проявляя, впрочем, снисходительную, но едва заметную доброжелательность. Он был немногословен и внушителен в своих неторопливых движениях. Как сейчас вижу его стоящим посреди лаборатории и тщательно вытирающим полотенцем вымытую колбу. Его задумчивый и тяжелый взгляд в это время устремлялся куда-то вдаль, за окно. Н.Д. казался мне загадочным человеком и вскоре я узнал о его тайне.

Николай Дмитриевич, 1918 г. рождения, был школьным другом знаменитого русского писателя Александра Исаевича Солженицына (большой памятник последнего стоит в центре Кисловодска). В десятом классе Н.Д. решил поступать на химфак РГУ, а Саша Солженицын на литературное отделение. По словам Н.Д. как-то Солженицын в запальчивости сказал, что при желании смог бы стать и математиком. Они заключили пари, чуть ли не на кружку пива. Будущий классик русской литературы пари выиграл и в результате окончил мехмат РГУ, параллельно, впрочем, обучаясь и на заочном отделении Московского литературного института. Вслед за своим другом этот институт заочно окончил и Н.Д. Интересно, что первая жена Солженицына, Наталья Решетовская, была их одноклассницей и подобно Н.Д. в 1941 г. окончила химфак РГУ, специализировавшись на нашей кафедре.

В годы Великой Отечественной войны оба друга пошли на фронт, стали боевыми офицерами, закончив войну в Берлине. Однако в апреле 1945 года обоих арестовали за переписку, в которой они нелестно отзывались о Сталине как Верховном Главнокомандующем. В лагерях они пробыли около десяти лет, потеряв лучшие годы жизни. И вот теперь, будучи уже сорокалетними мужчинами, они энергично наверстывали упущенное. Можно было понять отношение Н.Д. к молодым коллегам, имевшим против него огромную фору во времени, отпускаемому человеку на жизнь. С А.М. Симоновым у Н.Д. были сложные отношения. Так, Н.Д. постоянно открывал

форточку в кабинете, что не могло нравиться профессору, который часами должен был сидеть прямо под сквозняком. На этой почве у них нередко возникали скандалы, что было бы немислимо для молодого ученика. Н.Д. откровенно давил на А.М. и в других случаях, например, подгонял профессора быстрее писать статьи и чуть ли не экспериментировать за него. А.М. побаивался и даже недолголюбил своего первого ростовского ученика. В конечном итоге Н.Д. поплатился за это. Когда он защитил диссертацию, А.М. не оставил его на кафедре. В результате Н.Д. пришлось пойти на вновь открытую кафедру полупроводников, где он безуспешно домогался должности заведующего. Для меня еще тогда это было странно: ведь на кафедре работали исключительно молодые физики, а руководил ею Греков, ставший впоследствии многолетним ректором Ростовского пединститута.



Коллектив кафедры вместе с выпускниками (конец мая–начало июня 1959 г.). В первом ряду третий справа Н.Д. Виткевич; рядом с ним Н.К. Чуб.

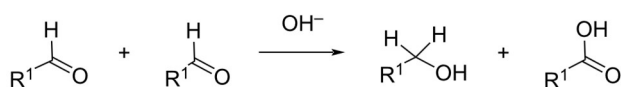
Не добившись своего, года через два Н.Д. переехал в Рязань, где в то время жил Солженицын. В Рязани друзья рассорились. В 1969 году на одном из банкетов по случаю защиты чей-то кандидатской диссертации, которую Н.Д. приехал оппонировать, он мне подробно рассказывал об этом. В ресторанном шуме (в несуществующем теперь ресторане «Центральный» на улице Энгельса) мне трудно было сосредоточиться, но пару деталей я запомнил. Н.Д., хотя и характеризовал Солженицына как очень тяжелого в общении человека, отдавал дань его целеустремленности, организованности и трудоспособности. Он, например, с уважением рассказывал о том, как Солженицын работает над словами, русским языком, целыми днями проводя за словарями и энциклопедиями. В конце концов, Н.Д. бросил якорь в Брянске, став заведующим кафедры химии в институте. В начале семидесятых годов, когда в стране была развернута кампания против Солженицына, Н.Д. выступая по радио, внес в это дело и свою лепту. Помнится, я включил радио, чтобы послушать эту заранее анонсированную передачу, но почти сразу его выключил: было очень тяжело от мысли, как фальшиво поворачивается жизнь и как все это несовместимо с моими представлениями об

уважаемых тобою людях. Завершая рассказ о Виткевиче, не могу не упомянуть, что зимой 1959 года у него умерла от воспаления легких шестимесячная дочка. В те дни я с состраданием бросал на него редкие и боязливые взгляды, но он ни с кем не делился горем. Впрочем, глаза его казались мне чуть повлажневшими, а во взгляде нет-нет, да и проскальзывала тоска. Довелось встречаться мне и с матерью Н.Д., которая видимо по его просьбе была принята на работу секретарем ректора (ректор Ю.А. Жданов был в то время преподавателем нашей кафедры). Это была худощавая и суровая женщина, чем-то напоминавшая своего сына. С посетителями она общалась сухо и порой резковато, отчего, по-видимому, пребывание ее в этой должности оказалось недолгим.

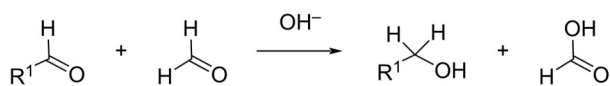
Проф. А.Ф. Пожарский

О внутримолекулярной реакции Канниццаро (к теме «Синтез и превращения карбонильных соединений»)

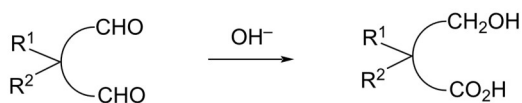
intermolecular Cannizzaro reaction:



crossed-Cannizzaro reaction:



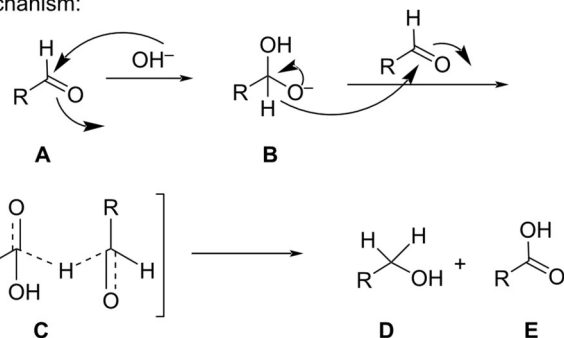
intramolecular Cannizzaro reaction:



Реакция Канниццаро в её упрощенной форме означает индуцированное основанием диспропорционирование двух молекул неспособного к енолизации (то есть без α -водородного атома) ароматического и/или алифатического альдегида. Эти альдегиды в присутствии концентрированной щёлочи или других сильных оснований претерпевают одновременно протекающие процессы окисления и восстановления двух молекул альдегида с образованием

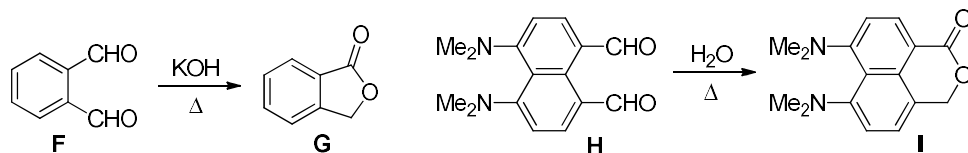
кислоты и спирта. С момента своего открытия в 1853 году реакция Канниццаро с её межмолекулярными (intermolecular), перекрёстными (crossed) и внутримолекулярными (intramolecular) версиями стала важным инструментом синтетической органической химии и продолжает находить многочисленные практические применения. В соответствии с современным механистическим пониманием, реакция протекает через перенос гидрид-иона H^- из тетракоординированного промежуточного продукта **B**, образующегося при добавлении гидроксида к альдегиду **A**. Первичный путь реакции включает в себя также скорость-определяющую стадию переноса гидрид-иона через линейное или изогнутое переходное состояние **C** ко второй молекуле альдегида, что даёт в конечном итоге молекулу спирта **D** и кислоту **E**.

mechanism:

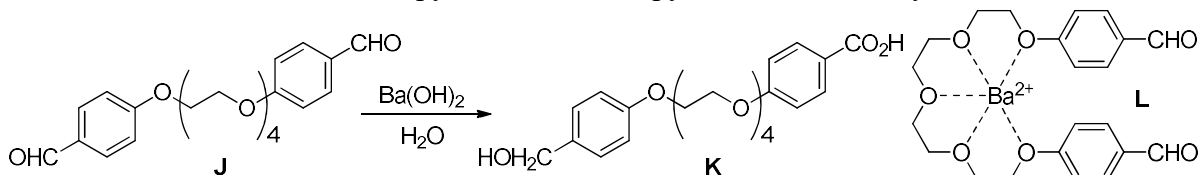


При обработке сильным основанием смеси формальдегида (HCHO) и неспособного к енолизации альдегида (R^1CHO), последний преимущественно восстанавливается до спирта ($\text{R}^1\text{CH}_2\text{OH}$), в то время как формальдегид окисляется до муравьиной кислоты (HCO_2H) (*студентам: самостоятельно поразмышляйте почему происходит именно так!*). При этом избыток формальдегида используется в качестве восстановителя. Этот вариант известен как перекрестная реакция Канниццаро (см. выше). С другой стороны, внутримолекулярная реакция Канниццаро происходит, когда обе альдегидные группы присутствуют в одной молекуле. В этом сценарии одна альдегидная группа восстанавливается до соответствующего спирта, а другая окисляется до карбоновой

кислоты. Если альдегидные группы достаточно сближены в пространстве, весь процесс протекает региоселективно и даже заканчивается образованием циклического сложного эфира – лактона, как продукта взаимодействия кислотной и спиртовой групп (внутримолекулярная этерификация). Таково поведение фталевого диальдегида **F**, дающего фталид **G**, и нафталинового диальдегида **H**, образующего нафтопиранон **I**. В последнем случае, обнаруженном на нашей кафедре, реакция идет при простом кипячении в воде вообще без всякой щёлочи, а необходимую щелочность в этом уникальном примере, по-видимому, создает сам субстрат, содержащий достаточно основной остаток «протонной губки». Однозначности и селективности реагирования для диальдегидов с более удаленными СНО-группами (например, как у терефталевого или 1,4-бензолдикарбальдегида) ожидать не стоит – вы получите смеси веществ.



Тем более удивительным кажется результат щелочного диспропорционирования диальдегида на основе тетраэтиленгликоля **J**, дающего с выходом 84% только гидроксикарбоновую кислоту **K**: как одна альдегидная группа узнаёт, окислилась или восстановилась аналогичная группа где-то на другом конце молекулы?



Оказалось, что причиной наблюдаемой селективности является именно выбранное основание, в котором ион Ba²⁺ обратимо оборачивает вокруг себя (координирует) внутренний тетраэтиленгликолевый фрагмент молекулы **J** в структуру **L**, позволяя разместить СНО-функции в такой близости, чтобы реакция протекала *внутримолекулярно* с хорошими выходами, давая только продукт **K**! Получается разновидность темплатного синтеза. Действительно, если в полиэфирном мостике оставить три атома кислорода, то реакция Канниццаро будет успешной только при использовании LiOH с небольшим по размеру металлическим ионом.

(по материалам публикации *Beilstein J. Org. Chem.*, 2024, 20, 1376–1395)

- С 9 по 19 сентября 2024 года на базе Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» прошёл Второй модуль школы исследователей-лидеров «Университет – РАН»: на московской площадке Центра, а также во входящих в его состав Петербургском институте ядерной физики им Б.П. Константинова (г. Гатчина) и ЦНИИ конструкционных материалов «Прометей» (г. Санкт-Петербург). Доц. М.П. Власенко приняла участие в работе над проектом «Эндометаллофуллерены – основа для производства радиофармпрепаратов».



Осень – время перемен, пусть и с лёгкой ностальгией по прошедшему лету. «Органикум» поздравляет всех с новым учебным годом!

Выпуск подготовил проф. В.А. Озерянский (23 сентября 2024 г.)