

Памяти профессора О. Ю. ОХЛОБЫСТИНА



22 февраля 1994 года в Астрахани скоропостижно скончался Олег Юрьевич Охлобыстин — замечательный русский химик, человек смелого ума, душевной щедрости, большого таланта и чрезвычайно богатых идей. Широко известны его исследования по металлоорганической химии, однако и в области химии гетероциклических соединений развиваемые проф. О. Ю. Охлобыстиным представления об одноэлектронном переносе сыграли свою стимулирующую роль.

О. Ю. Охлобыстин родился в 1932 г. в Москве, в 1954 г. окончил химический факультет Московского университета им. М. В. Ломоносова, там же защитил кандидатскую

диссертацию («Синтез элементоорганических соединений с помощью алюминий-алкилов», 1961 г.). Его докторская диссертация («Роль специфической сольватации и комплексообразования в металлоорганических реакциях») была защищена в 1971 г. в Ростовском университете (Ростов-на-Дону), куда О. Ю. Охлобыстин был переведен после 17-летней работы в Москве в Институте элементоорганических соединений АН СССР. В 1971—1981 гг. О. Ю. Охлобыстин был заместителем директора по науке Научно-исследовательского института физико-органической химии РГУ, с 1981 по 1992 г. заведовал кафедрой органической и физической химии Северо-Осетинского государственного университета во Владикавказе (Орджоникидзе). Из Владикавказа в сентябре 1992 г. выехал в Астрахань, где возглавил кафедру органической, биологической и физико-коллоидной химии Астраханского технологического института рыбной промышленности и хозяйства. Вместе с супругой — докт. хим. наук Н. Т. Берберовой пытался, и достаточно успешно, наладить условия для научной работы: стал восстанавливать оборудование, необходимое для электрохимических измерений, приобрел спектрометрическую и хроматографическую аппаратуру, был полон надежд на успешное продолжение начатых во Владикавказе и задуманных новых исследований. Однако этой мечте не суждено было сбыться... Будем надеяться, что начатые в Астрахани исследования будут развернуты под руководством проф. Н. Т. Берберовой.

О. Ю. Охлобыстин напечатал около 450 научных трудов, включая 44 авторских свидетельства и 15 книг, под его руководством защищено 25 кандидатских и 8 докторских диссертаций; он являлся членом Научного совета РАН по электрохимии и Научного совета РАН по элементоорганической химии. К сожалению, не хватило лишь трех голосов для его избрания в члены-корреспонденты РАН на одних из последних выборов; сохранилось, однако, представление на эту вакансию, в котором дается характеристика

основных научных достижений О. Ю. Охлобыстина и отдельные положения которого, вероятно, здесь уместно процитировать:

«В начале научной деятельности в ИНЭОС АН СССР О. Ю. Охлобыстиным впервые в СССР был воспроизведен «прямой» синтез алюминийорганических соединений по Циглеру (совместно с Л. И. Захаркиным и В. В. Гавриленко), вслед за чем были разработаны удобные методы получения разнообразнейших элементоорганических соединений на базе алкильных производных алюминия. Впервые был показан общий характер алкильного обмена в ряду производных бора, цинка, алюминия, бериллия; на примере триизопропилалюминия впервые обнаружен факт «термодинамически невыгодной» изомеризации вторичных алкильных групп в первичные.

В последующие годы получены впервые стабильные ароматические кластеры бора — карбораны и выполнены основные исследования их свойств (совместно с Л. И. Захаркиным, В. И. Станко и др.). Вместе с В. И. Брегадзе впервые было предпринято систематическое изучение элементоорганических С-производных карборанов, обнаруживших ряд необычных свойств.

В конце 60-х гг. О. Ю. Охлобыстиным был открыт легкий и удобный способ получения несольватированных алкильных производных магния при полном отсутствии эфира или иных катализаторов реакции Гриньяра. Это наблюдение позволило предложить ряд промышленно удобных способов получения элементоорганических соединений, в частности — производных олова и некоторых труднодоступных фосфоорганических соединений (совместно с Б. Н. Струниным). В то же время было обнаружено резко ускоряющее действие сильно сольватирующих простых эфиров (диметоксизтана и др.) на реакции обмена с участием магнийорганических соединений (совместно с К. А. Билевичем и Л. И. Захаркиным) и было показано, что это явление носит достаточно общий характер: в отсутствие осложняющих факторов комплексообразование резко повышает нуклеофильность металлоорганических соединений в реакциях обмена. До этих работ в элементоорганической химии господствовало противоположное мнение. Степень сольватации магнийорганических соединений предопределяет характер их последующих реакций. В сильно сольватирующей среде преобладают формально гетеролитические реакции Вюрца и обмена, в среде углеводородов реакция полностью переходит на свободнорадикальный путь.

Развитие О. Ю. Охлобыстиным представления о внутримолекулярной координации в функционально замещенных металлоорганических соединениях позволили открыть неожиданное превращение нитрометильных производных ртути в ртутьорганические фульминаты и впервые получить стереохимически чистые *цис*- β -хлорвинильные производные ртути, за которые в течение многих лет принимали смесь *цис*- и *транс*-изомеров (совместно с А. Н. Несмеяновым и А. Е. Борисовым).

В конце 60-х гг. О. Ю. Охлобыстиным высказано предположение, что многие формально гетеролитические реакции в действительности включают в себя окислительно-восстановительные стадии, приводящие к промежуточному образованию свободных ион-радикалов и радикалов. В последующие годы в работах самого О. Ю. Охлобыстина и многих других авторов на большом числе самых разнообразных примеров было показано, что это действительно так. В частности, пришлось отказаться (А. И. Шатенштейн) от трактовки прямого металлирования С—Н-кислот как простого кислотно-основного взаимодействия. Реакции этого типа в действительности начинаются с восстановления субстрата до соответствующего анион-радикала и лишь его последующие превращения приводят к карбаниону. Дегидрирование многих соединений, ранее трактовавшееся как одноэлектронный перенос гидрид-иона, в действительности идет через первоначальное окисление субстрата до катион-радикала с последующим его депротонированием и повторным окислением. В этих исследованиях широко использованы современные электрохимические методы, кинетика и спектроскопия ЭПР; впервые получены катион-радикалы и свободные радикалы многих гетероциклических соединений, элементоорганических гидридов и изучены их превращения. Эти наблюдения позволили предложить эффективный способ электрохимического инициирования реакции гидрометаллирования олефинов (в частности — гидросилилирования) в отсутствие обычных катализаторов. С другой стороны, установление факта ступенчатого дегидрирования биологических субстратов типа НАД—Н позволило выявить каталитическую роль рибофлавина (витамина В₂) в реакциях дегидрирования молекулярным кислородом и предложить еще более эффективные катализаторы подобных реакций (совместно с Н. Т. Берберовой). Показано, что многие «обычные» реакции дегидрирования (превращения гидразобензола в азобензол, 4Н-пиранов в соли пирилия, лейкооснований в катионные формы красителей) резко катализируются следовыми количествами кислорода. Обнаружено также сенсibiliзирующее действие кислорода на композиции для фототермопластической записи информации.

Совместно с А. С. Морковником получены убедительные доводы в пользу редокс-характера электрофильного ароматического замещения на стадии образования π -комплекса. На большом числе примеров показано, что реакция начинается с окисления субстрата до катион-радикала и лишь последующие превращения этой частицы приводят к σ -комплексу.

В последние годы О. Ю. Охлобыстиным начато систематическое исследование оказавшегося весьма обширным класса комплексных и металлоорганических соединений с редокс-лигандами. Окисление (восстановление) таких соединений приводит к возникновению свободной валентности в лиганде без сколько-нибудь существенного изменения валентного состояния металла. В качестве редокс-лигандов обычно используются функциональные производные пространственно-затрудненных фенолов, 4Н-пиранов и пирилиевых солей, виологены, феноксазины; в качестве металлов-комплексобразователей — непереходные и переходные металлы и металлоорганические фрагменты вплоть до соединений урана. Тем самым открылась удобная возможность для изучения влияния комплексообразования на стабильность свободных радикалов и ион-радикалов. В ряде случаев это влияние оказалось очень существенным. Например, введение платины в ароматическую структуру экранированного феноксила придает свободному радикалу феноменальную устойчивость к нагреванию и действию кислорода. Наличие неспаренного электрона в лиганде позволяет использовать для решения исследования структуры комплексных и металлоорганических соединений метод ЭПР. В ряде случаев возникновение свободной валентности в лиганде приводит к быстрым структурным изменениям — таковы, например, быстрая *мета-орто*-перегруппировка в карборанах, С-связанных со свободными пирильными радикалом, и обратимая бекмановская перегруппировка в катион-радикале оксима 2,4-ди-*трет*-бутилацитофенона. По-видимому, О. Ю. Охлобыстиным и соотр. обнаружено явление внутримолекулярного переноса электрона с металла на катионный лиганд, приводящего к обратимому образованию свободной валентности в лиганде («электронная таутомерия»). Среди комплексов со свободно-радикальным лигандом обнаружены эффективные низкотемпературные катализаторы вулканизации винилсилоксановых каучуков, позволяющие получать СВЧ-композиты для электронной промышленности, превосходящие по электрофизическим характеристикам лучшие мировые образцы (внедренная переработка).»

Представление о профессоре О. Ю. Охлобыстине было бы не полным, если не напомнить о его трудах по истории химии и написанных им научно-популярных книгах — О. Ю. Охлобыстин "Третья" химия. Под редакцией А.Н.Несмеянова. Москва, Наука, 1965 (переведена на японский и испанский языки); О. Ю. Охлобыстин. Безумная химия. Ростов-на-Дону, Из-во РГУ, 1980; 2-е доп. изд., Москва, Наука, 1989; О. Ю. Охлобыстин. Жизнь и смерть химических идей. Москва, Наука, 1990. Несколько обзорных статей он посвятил истории химии элементоорганических соединений, ряд важных статей — проблемам высшего химического образования (в журналах "Химия и жизнь" и газетах "Литературная газета", "Комсомольская правда" и др.). В этой публицистике особо проявились буйный темперамент и широкая эрудиция О. Ю. Охлобыстина; впрочем, это проявилось и в его научных статьях, богатых оригинальными идеями, которые всегда стимулировали дискуссию, не позволяя коллегам «засыпать».

Память об О. Ю. Охлобыстине надолго сохранится у всех, знавших этого необыкновенного человека.

Я. Страдынь