

ВОСПОМИНАНИЯ УЧЕНЫХ: ИЗ ИСТОРИИ ВКЛЮЧЕННОГО НАБЛЮДЕНИЯ

АЛЕКСАНДР ВЛАДИМИРОВИЧ КЕССЕНИХ

Доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник
Института истории естествознания
и техники им. С. И. Вавилова РАН,
Москва, Россия
e-mail: kessen32@mail.ru



УДК: 543.429.23(09)

DOI: 10.24411/2079-0910-2019-13007

Пришествие метода ЯМР в Институт химических реактивов (из истории участия автора во внедрении физических методов в химию)

Часть 2¹

В старейшем промышленном институте ИРЕА (Институте химических реактивов и особо чистых химических веществ) в течение 1973–1994 гг. функционировала группа ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Группа работала в рамках Сектора спектральных исследований Отдела физико-химических исследований (ОФХИ), участвовала в разнообразных исследованиях по заданиям технологических отделов ИРЕА и в соответствии с научными интересами сотрудников. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) высокого разрешения выполнялся на аппаратуре американской фирмы «Вариан», значительное число работ по установлению структуры органических и элементоорганических соединений было выполнено и на приборах чехословацкой фирмы «Тесла». (См. об этом подробнее в первой части настоящей публикации и в тексте данной второй части.) ИРЕА разрабатывал технологию трех совершенно разных категорий химической продукции: 1) реактивов массового производства, 2) заказных малотоннажных реактивов и 3) особо чистых веществ. Некоторые руководители Института и его отделов не всегда поддерживали работу группы ЯМР. Во второй части статьи приведены характеристики сотрудников группы ЯМР и отчасти Сектора спектральных исследований и Отдела физико-химических исследований. Рассмотрены достижения группы ЯМР в установлении структуры органических продуктов, химизма синтеза и разложения комплексонов,

¹Часть 1 опубликована в: Социология науки и технологий. 2019. Т. 10. № 2. С. 150–174.

освещаются работы автора и сотрудников в области химии растворов комплексных соединений d-металлов. Вторая часть завершается описанием кратковременного взлета научной активности, а затем краха группы ЯМР в период неадекватных квазирыночных реформ (1987–1994). «Второе пришествие» ЯМР в ИРЕА произошло только в 2007 г.

Ключевые слова: Институт химических реактивов (ИРЕА), Химическая радиоспектроскопия ЯМР, сотрудники Сектора спектральных исследований, исследования методом ЯМР, крушение Сектора в 1990-е гг.

Благодарности

Автор благодарен всем бывшим и нынешним сотрудникам ИРЕА, помогавшим ему в сборе нужной информации, особенно Б. М. Болотину, В. А. Великодному, Е. Е. Гринбергу, Ю. С. Рябокобылко, А. А. Факееву.

Особая благодарность прочитавшим исходный текст и давшим ценные советы по его редактированию Н. А. Ашеуловой, Ю. М. Батурину, Н. В. Вдовиченко, Н. А. Каслиной.

Наш сектор спектральных исследований

Вернусь к моменту, когда из Сектора ЯМР меня стали переизбирать руководителем Сектора спектральных исследований. Оказывается, козни М. С. Чупахина (см. о нем в первой части) еще не закончились. Он втихаря обратился к старшему научному сотруднику Борису Васильевичу Жаданову (на шесть лет моложе меня), который был самым «продвинутым» из ИК-спектроскопистов в ИРЕА, и надоумливал его подать на конкурс наряду со мной. У Жаданова в подчинении была целая группа из м. н. с. Г. Адамовой, Г. Добряковой, И. И. Оликова, И. А. Поляковой, Н. В. Шабановой и старшего лаборанта В. Оликовой. К этой же группе ранее принадлежал и Юрий Сергеевич Рябокобылко, но его дирекция уже передала в Сектор ЯМР. Мы сговорились, что интересы Ю.С. (поскольку он, занимаясь в основном ЯМР, не бросит совсем ИК- и УФ-спектроскопию) будет поддерживать Галина Адамова, а остальные сотрудники останутся полностью в распоряжении Жаданова, что его вполне устроило, и он не стал подавать на конкурс.

Работа ИК-спектроскопистов, вообще говоря, была критически важна для Института лишь в редких случаях, когда можно было по наличию или отсутствию одной характеристической линии в спектре определить, прошла или нет та или иная реакция. Как правило, спектры ИК «не противоречили» предположениям химиков, особенно когда это уверенно подтверждалось рентгеном или ЯМР. Сотрудники Жаданова, вполне довольные своим положением, добросовестно трудились под его началом и без какого-либо моего попользования на руководящую роль в отношении них. Жаданов полностью прикрывал это крыло.

Чаще всего заключение ЯМР (и то не всегда, по тогдашним аппаратурным возможностям) могло полностью разрушить или укрепить утверждение синтетика о структуре и составе предъявленного образца. Однако оптика была нужна для связи с производством как более простой и быстрый метод проверки факта наличия или отсутствия той или иной связи в молекуле продукта.

Приведу еще пример роли ЯМР как арбитра в распознавании сложных структур. На рис. 1 изображена схема структуры молекулы известного люминесцентного биохимического реагента родамина-Б (или бета-родамина). В СССР долгое время не могли его получать и закупали за рубежом. Отделу Дзиомко, а лично И. А. Красавину и его группе поручили разработать технологию синтеза родамина; для примера ему был дан неведомо откуда появившийся образец зарубежного родамина.

Красавин синтезировал предположительно родамин, но спектры ЯМР не сошлись. Зарубежный образец имел какой-то чересчур сложный для заданной структуры, плохо разрешенный спектр. Юрий Сергеевич долго мучился, советовался со всеми коллегами по ЯМР и, наконец, нашел в спектральной каше нужные линии. Оказалось, что предоставленный для сравнения зарубежный образец успел частично разложиться. Это было, насколько помню, проверено перекристаллизацией.

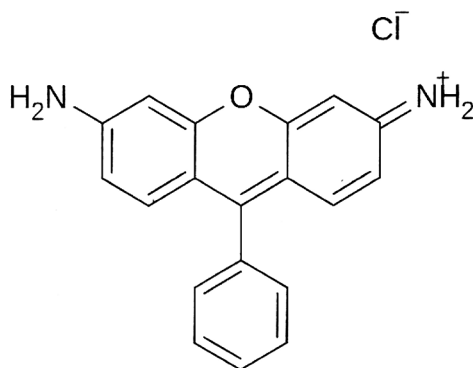


Рис. 1. Схематическая структура молекулы родамина

Ю.С. долгое время был секретарем парторганизации ИРЕА и часто отвлекался на общественные дела. Но в остальном он был у нас самым продвинутым сотрудником. Если бы ему помогли сделать докторскую диссертацию, он вполне бы мог орудовать на посту заведующего таким сектором, как наш (Ю.С. моложе меня на семь лет). Но, к сожалению, я не смог ничего для него придумать (физический сюжет моей «резервной докторской диссертации» (см. ниже) был не для него, ведь он был коренной химик с химфака МГУ), а Дзиомко при всей его научной мощи не очень любил возиться с неопитами и ничего внятного Ю.С. также не посоветовал. Проблем, особенно связанных с краунами (гексаазатетрадецинами)², у Дзиомко хватало,

² Краун-эферы — общее наименование класса макроциклических соединений (более 11 атомов, из которых не менее 4 гетероатомов), в которых цепочки углеводородов соединяются через кислородные мостики. Большую роль играют их аналоги краун-соединения (с включениями бензольных колец, азотсодержащих и других гетероэвеньев). Пространственная структура таких соединений вместе со способностью атомов кислорода, азота, серы, фосфора образовывать гипервалентные или невалентные связи с металлами позволяют в такой замкнутой структуре удерживать атомы щелочных (а также щелочноземельных и других) металлов и молекулы некоторых органических соединений. Задачей синтетиков было, в частности, «кроить» крауноподобную структуру «под размер» заданного атома, иона или молекулы, например, Cs, Li или K и т. д. Для атомной промышленности, фармакологии и т. д.

но он, видимо, не слишком любил придумывать сюжеты для диссертаций. А крауны — было дело непростое. Позволю себе продемонстрировать несколько краун-структур (включая и гексаазатетрадециновые) из тех, что ходили и у нас в ИРЕА (рис. 2). Одни названия их были таковы, что кроме Дзиомко и некоторых его приближенных у нас в ИРЕА их никто и выговорить не мог!

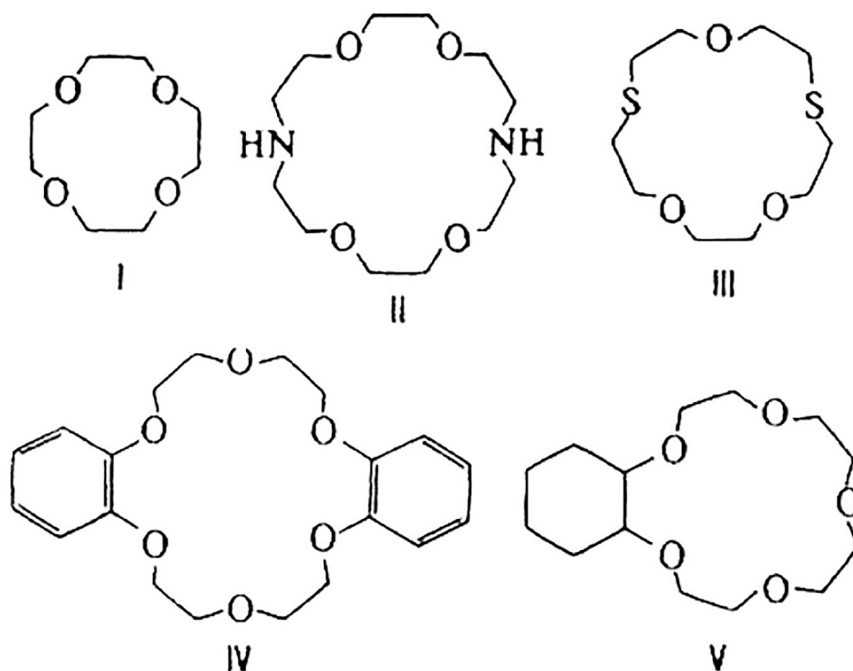


Рис. 2. Некоторые структуры краун-соединений. Например, 12-краун-4 (формула I), 1,10-диаза-18-краун-6 (II), 1,7-дитиа-15-краун-5 (III), дибензо-18-краун-6 (IV), циклогексано-15-краун-5 (V). Такие названия однозначно не определяют структурную формулу соединения. По номенклатуре ИЮПАК соединения I и II называются соответственно 1,4,7,10,13-тетра-оксациклододекан и 1,4,10,13-тетраокса-7,16-диаза-циклооктадекан.

Однажды Ю. С. отправился в МГУ на консультацию к известному корифею ЯМР и химии Ю. А. Устыньюку с попыткой представить материалы по краун-соединениям с довеском очень примитивного квантово-химического расчета. Поддержки он там не нашел. Но сделали мы немало и для будущей Российской премии 2000 г. (см., например: [Дзиомко и др., 1979а; Дзиомко и др., 1979б; Рябокобылко, 1983]). ЯМР 13-С позволил установить строение двух изомеров, образующихся в так называемом темплейтном (через образование металлокомплексов) синтезе никелевых гексаазатетрадециновых комплексов (эта связевая изомерия позднее была подтверждена рентгеноструктурным анализом). В продолжение этой работы был найден метод рас-

краун-эфиры и их аналоги стали незаменимыми. См. материал из химической энциклопедии и, например, монографию М. Хираока [Hiraoka, 1982]. Энциклопедия рекомендует также статью А. В. Богатского [Богатский, 1983].

познавания 5- и 6-членных металлохелатных циклов в комплексах лигандов, содержащих азо-связь, на основании ЯМР 13-С спектров, что дало возможность исправить строение ряда комплексов, ранее ошибочно приписывавшееся им в литературе.

Оликов в группе Жаданова вообще занимался каким-то отхожим промыслом, делал на одном из уникальных приборов совместные работы с Кафедрой химии МФТИ и Кафедрой физики Тимирязевки, где угнездился прежний его руководитель А. В. Чекунов. Оликов мог только выполнять задания, которые он, впрочем, уже в основном выполнил, но ждал (годами), когда соавторы дополнят его результаты своими и сделают общие публикации. Обобщать материал не умел. Результаты его измерений были для понимающих интересны (спектры d-d переходов комплексов Ni и Co в дальнем ИК-диапазоне). Их (частоты или длины волн) было интересно сопоставить с магнитными моментами исследуемых комплексов (участок работы кафедры химии МФТИ), полученных в ИРЕА по идее Дзиомко в группе ОТОР под руководством О. В. Иванова. Потом мы сопоставили их с полученными моим аспирантом из Туркменского ГУ А. Атаевым изотропными парамагнитными химическими сдвигами ЯМР (ИПС) протонов и углерода тех же комплексов в растворе. Структуру этих замечательных комплексных соединений — комплексов солей металлов с органическим лигандом, сотворенных по замыслу Дзиомко в группе О. В. Иванова, устойчивых и растворимых в таких органических растворителях, как хлороформ и ацетон, см. на рис. 3.

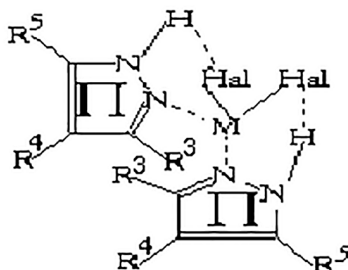


Рис. 3. Структура исследованных нами пиразольных комплексов Ni и Co, установленная рентгено-дифракционными и магнитно-резонансными методами.

П — пиразольное кольцо;

Hal=Cl, Br или I; Rⁱ — алкильные остатки (CH₃, C₂H₅ и т. д.)

В 1980-х гг. Оликов ушел из ИРЕА. Но мне (и Атаеву) его данные всё же пригодились. Я использовал их также как дополнительные материалы моей «резервной» докторской диссертации (главное, это были изотропные парамагнитные сдвиги ЯМР), возникшей, поскольку моя «главная попытка» одно время висела в воздухе из-за смены ВАКа в самый момент моей защиты (сентябрь 1974). Не знали, куда направить диссертацию на рецензию³. Вкратце содержание резервной докторской, материалами которой воспользовался и Атаев, передает сопоставление двух зависимостей изотропных парамагнитных сдвигов (ИПС), частот d-d переходов и магнитных моментов пары комплексов никеля и соответственно комплекса никеля с комплексом кобальта практически одинаковой структуры.

³ Об этом см. также в первой части.

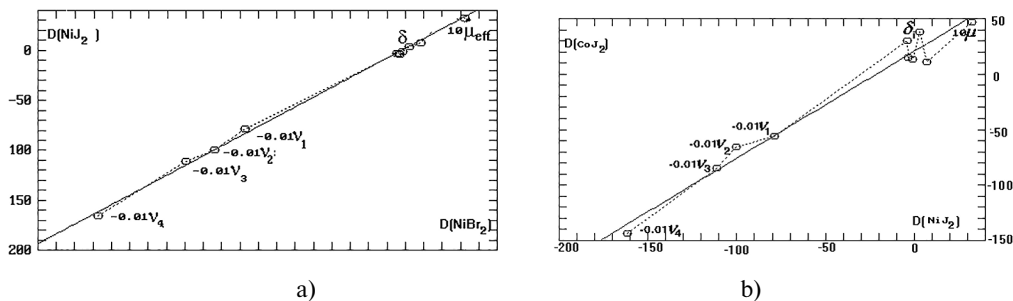


Рис. 4. Линейная зависимость между значениями ИПС (δ в м.д. при 310 К) некоторых ядер (протонов 4CH_3 ; 5CH_2 ; 3CH_2 ; 5CH_3 ; 3CH_3), частотами четырех d-d переходов в оптических спектрах $0,01\nu_n$ в см^{-1} и эффективными магнитными моментами $10\mu_{\text{эфф}}$ в магнетонах Бора, составляющими массивы данных $D[M_k R_i \Pi_i \text{Hal}_i]$ и $D[M_k R_k \Pi_k \text{Hal}_k]$, соответственно:

- a)* для двух комплексов никеля $M_k = \text{Ni}$ (с одинаковыми пиразольными лигандами $\Pi = \text{ДЭМП}$, но один с дибромидом $\text{Hal}_i = \text{Br}$, а другой с диiodидом, $\text{Hal}_k = \text{J}$). Коэффициент корреляции — 0,998. ДЭМП — диэтилметилпиразол (см. рис. 3: $R^3 = R^5$ — этил; R^4 — метил);
- b)* Линейная зависимость между значениями ИПС (δ в м.д.) некоторых ядер (протонов 4CH_3 ; 5CH_2 ; 3CH_2 ; 5CH_3 ; 3CH_3), частотами d-d переходов в оптических спектрах $0,01\nu_n$ в см^{-1} и значениями эффективных магнитных моментов $10\mu_{\text{эфф}}$ в магнетонах Бора, составляющими массивы данных $D(M_i R_i \Pi_i \text{Hal}_i)$ и $D(M_k R_k \Pi_k \text{Hal}_k)$, соответственно, для комплексов никеля $M_i = \text{Ni}$ и кобальта $M_k = \text{Co}$ (с одинаковыми пиразольными $\Pi_{i,k} = \text{ДЭМП}$ и ацидолигандами $\text{Hal}_{k,i} = \text{J}$). Коэффициент корреляции — 0,987.

Рисунок 4 взят из кандидатской (и потом докторской) диссертаций Акмамеда Атаева [Атаев, 1984] (по данным статей, использующих измерения Оликова [Зеленцов и др., 1975; Богданов и др., 1977] и некоторых наших работ; ссылки см. ниже).

Хорошая корреляция (рис. 4a) между данными по двум никелевым комплексам (с разными галогенами) говорила о единообразии структур, изотропии магнитных свойств молекул комплексов и чисто скалярном механизме передачи спиновой плотности на ядра лиганда. Отклонения от практически 100% корреляции при сравнении комплексов кобальта и никеля в части изотропных парамагнитных сдвигов ЯМР (рис. 4b) говорили о магнитной анизотропии первых, что и служило способом оценки структур (в рентгеновских данных структуры практически совпадали) и были предметом собственно диссертаций Атаева.

Вместе со мной пришел в ИРЕА с. н.с. Станислав Витальевич Рыков (С.В.). Это был шустрый, умеренно грамотный и довольно «рукастый» сотрудник. Он здорово мне помог во всяких хозяйственно-технических делах. Тяготил нас обоих груз нашей прежней тематики: химической поляризации ядер (ХПЯ), то есть наблюдения ЯМР непосредственно в процессе химической реакции, идущей через стадию распада прекурсора (предшественника), в нашем случае чаще всего некоей органической перекиси, на пару свободных радикалов. Эта пара, прежде чем погибнуть, пытается, сталкиваясь многократно, восстановить свое единство, даже пережив некоторую трансформацию (отбросив какую-либо часть от одного из своих партнеров или от обоих; в нашем случае эта часть была CO_2). Удалось ли паре образовать новую более устойчивую молекулу путем рекомбинации, зависело от квантового состояния пары. Синглетное состояние воссоединяется, а триплетное — разбегается

(в сильном магнитном поле). Переходами из синглета в триплет и обратно управляют различные магнитные взаимодействия электронных спинов пары, а они зависят от ориентации ядерных спинов, которых в перекисях органики немало. А если удалить из радикала CO_2 взаимодействие (т. н. сверхтонкое) становится весьма заметным. Вот и продукты распада перекиси обогащаются — воссоединенные одной ориентацией ядерного спина, образовавшиеся из разбегавшихся радикалов — противоположной. Это порождало в спектре ЯМР аномально усиленные и даже инвертированные по полярности линии. С.В. (по-нашему — Стас) защитил на этом деле кандидатскую, а я погорел, так как занимал прибор и свою голову не тем, что надо было нашему директору (в ИОХе).

Я потерпел фиаско на попытках разъяснить этот эффект (мы во главе с будущим академиком А. Л. Бучаченко были одними из первых подключившихся к этой тематике в мире). Мне хотелось бы забыть это дело как дурной сон (хотя главу в своей докторской я про это написал), но Стас хотел собственную докторскую. Мы как-то не сразу поняли, что после заграничных и новосибирских (К. М. Салихов, Ренат З. Сагдеев и др.) работ там уже делать было нечего. Стас продолжал меня мучить неэффективными идеями, которые мы обсуждали буквально часами.

Однажды Стас взорвал датчик прибора ЯМР, накачав запредельную концентрацию перекиси ацетилбензоила в раствор. Спасибо нашему волшебнику — механику Николаю Андреевичу Шаталову. Восстановленный Шаталовым датчик оказался даже лучше прежнего по разрешению. С химиками С.В. иногда получал и ценные результаты. Работал он с Отделом комплексонов, что было полегче, чем с ОТОР. Начал приватно осваивать ХПЯ в фотореакциях, заинтересовался применением ЯМР к экологии. Через десять лет работы в ИРЕА Станислав Витальевич решил пуститься в самостоятельное плавание. Он ушел в Институт нефтехимсинтеза АН СССР, потом в Институт кардиологии. Из Института кардиологии, где он с руководством справлялся плоховато, он уволился и нашел себя позже на прище экологии.

Защитилась в МГУ по своей прежней заочной аспирантской работе, выполненной фактически у А. М. Лукина, и отлично проявила себя Надежда Александровна Каслина. В ее руках работа с Отделом комплексонов поднялась совсем на другой уровень, о чем я уже вспоминал выше, в первой части. Н. А. Каслина, присоединившись к нам в 1978 г., сделала немало интересных и важных работ вместе с сотрудниками Отдела комплексонов. Она приучала их к тщательной очистке вновь синтезированных соединений, умело манипулировала свойствами среды (конкретно рН раствора) для изменения спектра ЯМР комплексонов, что было их довольно характерным свойством. Снимала спектры в процессах образования и разложения комплексонов, что для разработки технологии и промышленных применений было тоже очень важно. Для ОТК (Отдела технологии комплексонов) мы были, прежде всего, подлинным ОТК (Отделом технического контроля) и фактическими участниками внедрения процессов приготовления и применения продуктов.

Но в 1980-х гг. у нас подоспело несчастье: вслед за Рыковым ушел в поисках более широкого и передового поля деятельности механик Шаталов (а ведь у нас кроме «Вариана» уже стояли две «Теслы»: одна на 80 МГц без Фурье-преобразования и другая, на 100 МГц). Впрочем, Шаталов нас не бросал и периодически помогал, но лишь изредка.

И тут мы нашли совершенно нетривиальное решение. Григорий Николаевич Бойко (Г.Н.) работал в Черноголовке в отколовшемся от филиала Химфизики Института структурной макрокинетики (директор А. Г. Мержанов). У него там был скромный прибор на 60 МГц. Он работал с черноголовскими химиками, а кандидатскую диссертацию сумел защитить раньше — по спектроскопии ЯМР соединений бора, еще в аспирантуре московского ИОНХа. На самом деле он был великий дока в радиотехнике, окончил Московский энергетический институт. Но в своем Институте он никак не получал место старшего научного сотрудника, там ЯМР был в загоне, а по негласному договору между институтами Черноголовки переходы в другие институты Центра были для него закрыты. В те годы (в начале 1980-х) ездить из Москвы в Черноголовку и обратно еще как-то можно было. Дорога всё же занимала почти два часа в один конец до Автовокзала на Щёлковской из Черноголовки. А до нашего ИРЕА оттуда — полчаса.

Г.Н. согласился на трудный режим работы с четырех–пятичасовой ездой туда–обратно в течение четырех дней в неделю. Один день — библиотечный четверг — он проводил в приличной библиотеке Черноголовского центра АН. Мы уломали свое начальство дать ему сразу и. о. старшего научного сотрудника, а самому Г.Н. доверили самое дорогое — контроль и ремонт спектрометра XL-100. Но и тут мы разрешили Бойко один день в неделю использовать на этом приборе с применением двойных резонансов ЯМР для своих исследований с прежними клиентами — химиками из Черноголовки. При этом Г.Н. занимался необходимой модификацией прибора для не предусмотренной фирменной конструкцией возможности двойных резонансов. По счастью в Отделе особо чистых жидких реактивов ИРЕА имелись похожие задачи с соединениями бора, и это также входило в круг обязанностей Бойко. Г.Н. работал виртуозно и в частности умел без неприятностей применять режим низких температур, за что другие наши сотрудники без помощи Шаталова не брались. Тут и мы с Акмамедом Атаевым, аспирантура которого продлилась стажировкой, прибегали к помощи Г.Н.

За приборами фирмы «Тесла» по-прежнему присматривал наездами Шаталов. В 1980-х у нас, кроме названных выше старших научных, работали еще двое м.н.с.: Лёня (Леонид Владимирович) Шмелёв и Марина (Марина Петровна) Филатова. Были и еще некоторые сотрудники (доходило до 12 человек).

Шмелёв был нам с Рыковым и Шаталовым знаком еще по ИОХу как лаборант. С тех пор он отслужил в армии, заочно окончил «Менделеевку» (МХТИ) и при первой возможности пришел к нам в ИРЕА. Спектры он снимал умело и мог их довольно свободно толковать. Мастер-класс по конкретным соединениям он проходил у Рябокобылко (см., например, [*Рябокобылко и др.*, 1983]). Потом он получил свои отдельные области задач. Наряду с образцами ИРЕА он снимал спектры соединений тех же классов т. н. формазанов и их металлокомплексов (формазанатов) для химиков Уральского политехнического института — Г. Н. Липуновой, И. Г. Первой и др. Я тоже заинтересовался формазанатами, особенно парамагнитными, взял образцы в Новосибирск, подбил Шмелёва на опыты по ХПЯ, которая иногда проявлялась при разложении формазанов. В спектрах ПМР и ^{13}C формазанатов и формазанов видны линии протонов и углеродов узлового С, а также заместителей R^1 и R^2 — в нашем случае это были обычно арилы (структуры см. на рис. 5).

Формазаны (азогидразоны) — соединения общей формулы $\text{R}^1\text{N}=\text{N}-\text{CR}^2=\text{N}-\text{NHR}^3$, формально являющиеся производными неизвестного в свободном виде формазана $\text{H}_2\text{NN}=\text{CHN}=\text{NH}$. Наиболее изучены 1,5-ди- и 1,3,5-тризамещенные формазаны.

эту заявку реализовали, мы бы как Сектор не погибли и в девяностые. Имея хороший прибор, мы бы смогли зарабатывать и на свою жизнь, и на ремонт прибора. Но нас надул наш любимый замдиректора Ефремов. Пока мы с Н. А. Каслиной были в 1984 г. на конференции по магнитному резонансу в Казани, пришли деньги, заявленные на наш ЯМР. Ефремов пустил их на французский спектрометр комбинационного рассеяния с двумя лазерами: якобы спектрометр, позарез нужный для особо чистых веществ, хорошо распознаёт крошки мела, песка и краски, встречающиеся в субстанциях, изготовленных в примитивных условиях. Вот оно, противоречие между реактивами и особо чистыми! На новом приборе начал работать новый человек, сплывший к нам из «бумажного» Отдела стандартов, типичный технар — Е. А. Афанасьев. Афанасьев успешно освоил прибор, освоил и персональный компьютер, пожалованный нам из рентгеновского сектора. Пользы большой от нового прибора для ИРЕА не было.

Наступил 1987 г. — время кооперативов. Как-то раз меня вызвала комиссия Отделения Общей и технической химии АН СССР. Возглавлял ее мой старый знакомый, академик Николай Константинович Кочетков. В порядке «ускорения» нам выписали на три года финансирование на «фундаментальные работы», связанные с исследованием структур комплексных соединений. Я уже успел завоевать себе некоторый авторитет на этом поприще. Готовился большой обзор, охватывающий и историю, и современное состояние проблемы [Кессених, 1988]. Сюда входила и тематика ОТОР, и тематика Отдела комплексонов, и история вопроса. Как оказалось, бывший мой «враг» академик Кочетков не так уж и плохо ко мне относился и посчитал меня достойным возглавить некое научное направление. Впрочем, признаки именно такого его ко мне отношения я ощущал пару раз и ранее. Итак, началась знаменитая перестройка («ускорение»). Пошли по Институту высокие делегации. Вот одна из них (1985 г., рис. 6).



Рис. 6. Одна из высоких делегаций в Секторе спектральных исследований (у ИК-спектрометра). Слева направо: В. К. Трунов (Зав. ОФХИ), Е. А. Рябенко (директор ИРЕА), В. К. Гусев (заместитель председателя Совета министров СССР), Г. Г. Горовой (главный инженер «Союзреактива»). Ю. А. Беспалов (министр Химпрома), А. В. Кессених (завсектором Спектральных исследований).

Неожиданно мы получили возможность, не имея своего современного прибора, всё же снимать какие-то спектры на передовой аппаратуре. В это краткое время мы могли пользоваться услугами научно-исследовательских кооперативов. Один был создан под эгидой нашего друга Олега Иванова из Отдела технологии органических реактивов, а другой, в Институте химической физики, — моим бывшим подзащитным, аспирантом МФТИ из Института химической физики Александром Наумовичем Китайгородским⁴. Снимали мы в разных местах, деньги же шли, как правило, «физическим лицам», имевшим доступ к передовым спектрометрам, плюс «откат» кооперативу. Кроме того, у меня оставался канал в Новосибирске, где я часто оппонировал в эти годы, бесплатно и беспардонно пользуясь услугами «подзащитных» — новых и прежних, а также их коллег. Продолжалась эта «лафа» недолго — примерно три с небольшим года. Но и наши старые спектрометры еще годились в дело. Обычно первые прикидочные съемки новых объектов делались Шмелёвым на нашем XL-100 на ПМР и ЯМР углерода, соответственно на 100 и 25 МГц. Из физических лиц, обслуживавших нас за наличные, назову Сергея Григорьевича Сахарова, имевшего доступ к спектрометру фирмы «Брукер» на 400 МГц. Спектрометр стоял тогда (примерно до 1995 г.) в ИХФ (это был выставочный образец, еще не оплаченный Академией). Вспомню и Александра Львовича Блюменфельда из ИНЭОСа, владевшего спектрометром на «другие» ядра (кадмий, ртуть и даже азот) и на ¹³C. Тогда же мы тратились на закупку образцов у О. В. Иванова. Были расходы и на съемку где-то в редких местах на парамагнитных образцах (с большим диапазоном развертки, недоступным на большинстве обычных спектрометров высокого разрешения). Таким местом оказалось некое предприятие Министерства черной металлургии, а затем Институт неорганической химии СО АН. Небольшие премии и командировочные мы имели и в свою пользу. Но насчет своего прибора современного уровня — это нам никак не светило. Мы быстро сделали диссертацию и звание старшего для Шмелёва. А также решительно продвинулись в исследовании парамагнитных комплексов для Атаева. Статья по сдвигам углерода пиразольного кольца [Атаев, 1993], дополнявшая наши первые работы [Кессених и др., 1979] вышла в 1993 г. Помню, как потом, уже в 1995—1996 гг., для Акмамеда мы снимали спектры и измеряли времена релаксации в Институте Нефтехимсинтеза, окончательно закругляя его возможную докторскую диссертацию (см. [Атаев, Кессених, 1997]). Тогда источник средств был уже совсем другим. Акмамед зарабатывал методом перегона в Туркмению подержанных машин из Европы. Вот она, прелесть рыночной экономики!

С 1985 г. под эгидой моего старого коллеги по НИФХИ им. Карпова Николая Михайловича Сергеева возникло новое движение — Всесоюзные конференции по ЯМР в химии и нефтехимии. Тогда Сергеев работал в МГУ при кафедре Органической химии (Заведующий академик О. Реутов, из корифеев там же Н. С. Зефилов, а наш ЯМРщик, возглавлявший межфакультетскую лабораторию ЯМР при этой кафедре, — Ю. А. Устынюк). Первая конференция состоялась в Агверане (Армения) в 1985 г. В Ереване мне удалось повидать своего старого друга по физфаку Гаригена Оксюзяна и посетить филиал ИРЕА. Вторая конференция произошла в 1988 г. в Вийтна (Эстония), и там нас последний раз принимал, как еще «наш» союзный специалист, Эндель Липпмаа. Средства на эти командировки извлекались

⁴ Он сейчас, т. е. на момент 2018 г., работает в США и иногда посылает мне по e-mail теплые приветы.

из гранта, выделенного нам Кочетковым. Третья конференция произошла уже в сентябре 1990 г. в Волгограде, где были хорошие знакомства среди местных ЯМР-щиков у С. В. Рыкова. Кроме того, с 1990 г. мы стали издавать по примеру «цивилизованных» стран бюллетень «Новости ЯМР в письмах». Начало выглядело неплохо, но это скоро закончилось. К лету 1992 г. выделенные нам средства были исчерпаны. Правда, нам привезли в 1990 г. с выставки прибор из последней серии «Вариана» — «Gemini» (датчик на протоны и углерод был единым, отсюда «Близнецы»). Но никто не гарантировал нам, что деньги на прибор будут выделены ИРЕА. Где было взять деньги в тогдашней советской казне? Прибор постоял, постоял у нас с полгода и уехал куда-то в оборонное КБ в Пермскую область, где деньги нашлись. Помню, как меня весной 1991 г. грозно обругала прямо на тропинках ИРЕА Нина Михайловна Дятлова. Дескать, съездили на тренинг, а прибор не запускаете. Я смиренно принял ее выговор. Что денег на выкуп прибора не будет, я был уверен уже тогда, когда мы ехали со Шмелёвым в ФРГ на знакомство с прибором. В это время мы пытались кому-то объяснить, как важен ЯМР для производства химических реактивов. Я даже выпустил об этом брошюру под эгидой НИИЭТЭХИМа [Кессених, 1990]. Среди многочисленных примеров из литературы я привел там и один наш практически тренировочный спектр, снятый Каслиной для изучения химической реакции гидролиза диметилового эфира фосфористой кислоты (см. рис. 7). Но, понятное дело, всем было не до того, а фундамент ИРЕА — оборонная промышленность — рухнул, и рассчитывать было не на что.

Конец первого пришествия ЯМР в ИРЕА

16 мая 1989 г. скончалась от тяжелой болезни моя первая супруга Галина Георгиевна Кессених (Кужман). Ее похороны почти совпали с началом крушения нашего ОФХИ и соответственно Сектора спектральных исследований, включая ЯМР. Нам перестали выделять деньги из договоров ОТОР и ОТК, заключенных на разработку новых реактивов и технологических процессов, как было раньше. Этих денег просто не стало. С нас же требовали всё больше и больше за электричество и воду (для охлаждения магнита требовалось неимоверное количество, насколько помню, несколько десятков кубометров воды в сутки). Кроме того, нам требовались средства для ремонта приборов и закупки изотопно обогащенных растворителей (дейтерированных). Кстати, нужно рассказать о том, как нас бросил наш заводделом Трунов.

В трудные, чтобы не сказать трагические, перестроечные и постперестроечные годы совсем испортились отношения с нашим заводделом, поскольку возник оттенок соревнования — кто дольше продержится на этом тонущем корабле, именуемом ИРЕА, во всяком случае, в ОФХИ ИРЕА, разработки которого в ГОСТы не входили, и никто их вводить не решался. Ведь для этого надо было покупать дорогие приборы, нанимать дорогостоящих сотрудников и т. п. — для заводов дело немыслимое, да и заводы начали быстро разбегаться из-под влияния ВПК, власти Союзреактива и соответственно ИРЕА.

Я об этом написал две статьи: «Корабль тонет, надо спасти команду, а не командиров» (август 1991 г., под псевдонимом А. Тихонов) и «Прибор на шею и на дно» (1992). Эти статьи с подачи моего старого знакомого по журналу «Химия и жизнь»

В. Жвирблиса попали в еженедельник «Радикал», выпускавшийся несколько лет (с 1990 г.) при редакции газеты «Деловой мир»⁵.

Упомяну в продолжение последней части один случай, касающийся наших отношений с В. К. Труновым. Трунов прилагал усилия по сохранению Рентгеновского сектора, но довольно быстро переключился на выживание самого себя (раньше нас на полтора-два года) и сбежал из ИРЕА. Почему-то (по врожденной «вредности», как я думаю) он пытался устроить мне и нашему Сектору последнюю гадость: отобрать у нас первый переданный нам из оборудования Рентгеновского сектора персональный компьютер (ПК). Этот ПК отдала нам из своих излишков сотрудница Трунова Зоя Александровна Старикова, человек довольно известный в рентгеновских кругах. Потом она обосновалась в ведущей рентгеноструктурной лаборатории России в ИНЭОСе, институте АН, где и я имел возможность получить временную работу в 1995–2001 гг. Но здесь я хочу рассказать о «труновской гадости», к участию в которой он, как обычно, привлек третье лицо, упомянутую Зою Александровну. Он собрал нас со Стариковой и начал внушать ей, что она должна затребовать у меня обратно переданный нам ПК, так как мы его используем не по назначению, а ей он, дескать, нужен позарез. Мы же его не приспособливаем к прибору, а считаем на нем и печатаем статьи и вообще просто осваиваем (тогда осваивали текстовый редактор Chiwriter). Надо отдать должное Стариковой: она решительно заявила, что в данном ПК она не нуждается, и повторила это многократно при неоднократных же попытках Трунова сделать ее руками нам очередную неприятность. Когда же директор Е. А. Рябенко собрал нас и просил поговорить о Трунове в связи с его намерением уволиться из ИРЕА, я сказал: «Простите за уголовную терминологию, но, к сожалению, у В.К. есть такая привычка, что рано или поздно он вас продаст». Не менее «тепло» о своем начальнике высказалась и Зоя Александровна. Последним приветом от Союзреактива было выделение скромных средств на компьютеризованный образец нового спектрометра «Тесла» на 80 МГц (BS 587A). Этот спектрометр был всем хорош, только компьютер при нем был устаревший. Этот спектрометр освоила и учила на нем работать других сотрудников Н. А. Каслина, которая оказала мне честь и поддержку, согласившись в 1990 г. стать моей женой. Тот спектрометр, который мы получили первым после XL-100 (BS-487 без Фурье-преобразования и компьютера), мы продали в Ашхабад, где его запускал Шаталов. Деньгами из Ашхабада мы расплачивались за ремонт наших приборов.

По инициативе Юрия Сергеевича (Ю.С.) мы освоили некий побочный чисто химический промысел (подработку) — производство реактива Фишера для определения воды в органических реактивах. Реактив Фишера — довольно сложная и дурно пахнущая субстанция. В его состав входят четыре весьма ядовитых компонента: необычайно противно пахнущий пиридин C_5NH_5 , йод I_2 , удушливый сернистый ангидрид SO_2 и опасный метанол CH_3OH . Употребляют этот реактив для определения воды в топливах, смазках, а при соответствующей подготовке и в других продуктах⁶. Его надо было быстро сбывать, иначе он насыщал воду из воздуха и потом

⁵ См. об этом еженедельнике: www.sakharov-archive.ru/bibliogr/index.php?t=izdaniya

⁶ Реактив Фишера служит индикатором содержания воды. Он представляет собой коричневый раствор йода и сернистого газа в пиридине и метиловом спирте. Варили мы его под тягой, а баллоны с сернистым ангидридом стояли под окнами на улице. И не дай Бог пустить сернистый ангидрид мимо нужной емкости!.. А бывало и такое.

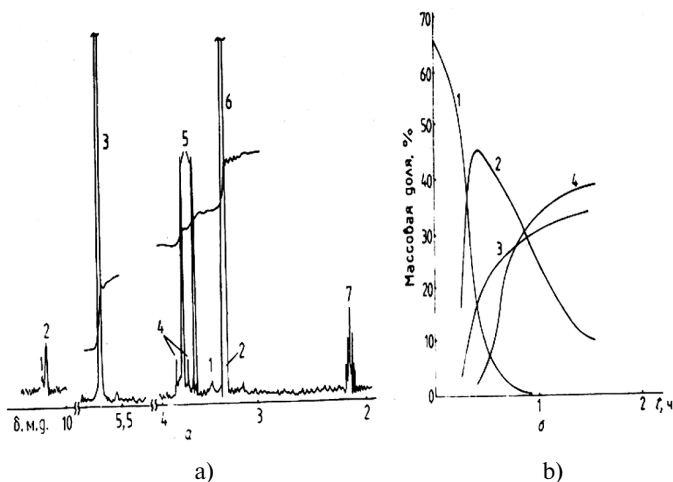
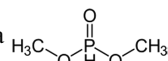


Рис. 7. Результаты ПМР-исследования процесса гидролиза диметилфосфита [Каслина и др., 1992а; Кесених, 1990]:



- а) ПМР спектр технологической фазы (через полчаса после начала гидролиза):
 1 — два пика РН монометилфосфита (промежуточный продукт); 2 — два пика РН диметилфосфита; 3 — слившиеся при обмене пики $\text{H}_2\text{O} + \text{P}(\text{OH})_2 + \text{OH}$ метанола;
 4 — CH_3 монометилфосфита (промежуточный продукт); 5 — CH_3 диметилфосфита;
 6 — CH_3 метанола; 7 — CHD_2 дейтерированного ацетона;
 б) кинетика гидролиза, полученная методом отбора проб и переноса их в ацетон:
 1 — диметилфосфит; 2 — монометилфосфит; 3 — CH_3OH ; 4 — H_3PO_3

давал ложные показания. Ю.С. этот сбыт как-то удавался, и мы имели дополнительную работу (весьма сложную и нервную, поскольку Ю.С. часто отвлекался на общественные обязанности, теперь уже председателя Совета трудового коллектива ИРЕА), но и немного дополнительных средств.

Весной 1992 г. мы с Надеждой Александровной поехали в знаменитый химический город Нижнекамск на последнюю (теперь уже Всероссийскую с приглашением коллег из других стран СНГ) конференцию по ЯМР в химии и нефтехимии. Глава Ассоциации спектроскопистов ЯМР Н. М. Сергеев сильно заболел (простудился), и на этой конференции заправлял я на пару с казанским коллегой А. В. Агановым и вместе с «хозяином», заведующим одной из заводских лабораторий, тоже нашим ЯМРщиком Р. Б. Свитычем. Но не в этом главное. Во-первых, мы получили командировку у Ефремова чуть ли не под аплодисменты. «Вот, я точно знаю, они привезут заказ!» — провозглашал Ефремов, подписывая нам командировочные (наводку на один из заводов Нижнекамского комбината дал сотрудник Ефремова Е. Е. Гринберг через нашего Леонида Владимировича Шмелёва). Мы-то вовсе не были уверены, что заказ будет. Низкорослый начальник цеха по фамилии, помнится, Каюмов, рассказал нам, что их интересует состав мономера изобутилена, в котором слишком много примесей и партии для производства полимера (каучука) нужно отбирать или же чистить. Я ухватил только то, что одного ЯМР мало. Нужна еще хроматография и масс-спектрометрия, и может быть она даже и важнее ЯМР. Тут выручило

химическое образование Надежды Александровны. Мы набросали проект договора, провели свою упомянутую выше конференцию и уехали, потрясенные огромностью и разнообразием невиданного нами ранее химкомбината, основным продуктом которого были автомобильные шины. Чупахина уже не было, и мы ничтоже сумняшеся подключили в проекте к заказу еще и Регину Валентиновну Попонову, хозяйку довольно приличного хромато-масс-спектрометра в Аналитическом отделе и кого-то (не помню фамилии) из сектора газожидкостной хроматографии. Понятно: будь у нас протонный резонанс на 200 МГц, мы могли бы претендовать на ведущую или даже исключительную роль в намеченном союзе. Проект договора мы привезли, дирекция его подписала, а мне пришлось еще трижды (и один раз вместе с Попоновой) летать в Нижнекамск (через Набережные Челны или Казань). Сначала не без помощи Свитыча и начальницы аналитической лаборатории комбината Савковой договор за № 316–92 (как сейчас помню этот номер) был подписан, потом он был дополнен заданием: оценить степень увлажнения «передержанного» реактива Фишера, который у Савковой часто врал (и давал осадок). Эта исследовательская работа с помощью ЯМР углерода и протонов была успешно выполнена Каслиной.

Состав примесей в изобутилене был определен весьма приблизительно. Попонова, в отличие от Каслиной, блестящую работу на аппаратуре не совмещала с отличным знанием химии (она происходила из МИФИ). Но в итоге мы продлили наше существование в ИРЕА еще на полтора года. Итоги последнего почти полноценного года работы подведены в моем предварительном отчете за 1992 г., помещенном в «Новостях ЯМР в письмах» [Кессених, 1992].

И вот наступила развязка. Сантехник Коля Паршутин (имею право так его называть, потому что он сам имел привычку звать директора Женькой, профессора Дятлову Нинкой и т. д.) однажды, встретив меня на тропинках ИРЕА, молвил: «Я тебе, Сашка, вот что скажу. Если они будут нам такую же зарплату платить, гайки сам крутить будешь». Не прошло и месяца, как последовало новое повышение цен на воду и электричество, и приборы пришлось отключить... Ну что ж, я знал, где лежит гаечный ключ и где эта самая гайка, которая перекрывает воду на XL-100. Пошел и перекрыл. Электричество тоже включать было нельзя. Денег не было. Договор был завершен, новых не предвиделось. Специалисты по ЯМР и оптической спектроскопии — один профессор-доктор (я) и пять кандидатов наук, старших научных сотрудников были лишены рабочих мест в ИРЕА как не окупающие затраты на свою работу. «Невидимая рука рынка» расставила нас по местам (в фирму по сборке мебели, в сантехники, в Ботанический сад).

С нами обошлись «мягко». Зарплату перестали платить, но трудовые книжки держали в ИРЕА, то есть стаж как бы продолжался. Снова скажу спасибо Валентине Николаевне Авилиной: она даже включила меня в список на награждение медалью «К 850-летию Москвы». Думаю, эту медаль я честно заслужил многократной (не менее двух-трех раз в месяц в течение двадцати лет) работой на овощных базах. Еще спасибо Александре Егоровне Сироткиной, начальнице Бюро контрольно-измерительных приборов. Всё, что числилось за мной и что успели «спереть» из вспомогательной аппаратуры (прости, Господи) некоторые наши разбегавшиеся сотрудники, было списано при первой возможности (по истечении 10 лет со времени приобретения). Кроме того, нас примерно до 1999 г. пускали на территорию, и мы имели возможность пользоваться упомянутым компьютером (ПК), пожертвованным нам

в свое время З. А. Стариковой. Я перебивался разовыми заданиями при Независимом университете под эгидой моего друга и сокурсника по физфаку МГУ Н. Н. Константинова. Через год после неформального увольнения я устроился «зтитцпредседателем» на временную работу в Центр коллективного пользования (ЦКП) ЯМР при ИНЭОСе, а через три года — на временную же сначала работу в ИИЕТ РАН.

По 500 \$ от Сороса мы с Н.А. всё же получили. Получали и долларовые копейки от публикаций в журналах. Как сейчас помню, 12 долларов на брата и сестру строго одинаково распределила Надежда Александровна за две публикации в «Журнале общей химии» за 1992 г. [*Каслина и др.*, 1992а; *Каслина и др.*, 1992б]. А мы со Шмелёвым получили от «Химии гетероциклических соединений» по 85 \$ на каждого за две статьи [*Кессених, Шмелев*, 1995а; *Кессених, Шмелев*, 1995б]. Это были наши последние статьи, сработанные в ИРЕА, но с привлечением чужой измерительной техники. Не будь катастрофы, которую принесли квазирыночные реформы, и Шмелёв, Рябокобылко и Каслина могли рассчитывать на докторские степени, а подотрасль химических реактивов могла бы получить доступ к современным методам ЯМР. Свою недоделанную резервную докторскую диссертацию я довел до ума в сотрудничестве с Акмамедом Атаевым, и она пригодилась ему, когда скончался Туркменбаши и отменился его мораторий на ученые степени в Туркменистане. Надежда Александровна с 1997 г. работала в МИТХТ и не раз имела доступ к спектрометрам ЯМР в ИОХ РАН, руководила и работами студентов МИТХТ с использованием ЯМР. Я выпустил одного дипломника с работой по применению ЯМР из родной мне кафедры радиотехники физфака МГУ уже в 2000 г. Я закрепился в ИИЕТ, а в 2009 г. мой сокурсник В. Б. Брагинский помог мне прорваться в журнал «Успехи физических наук» с обзором по истории магнитного резонанса.

Нам очень помогал сын Надежды Александровны Андрей (А. В. Каслин), вынужденный с двадцатилетнего возраста осваивать тогдашнюю квазирыночную экономику. Примерно с 1996 г. он поддерживал нас не только морально, но зачастую и материально. А первое пришествие ЯМР в ИРЕА бесславно кончилось в 1994 г. Приборы пошли на металлолом, и новый ЦКП (центр коллективного пользования приборами) по инициативе, в том числе, и Е. Е. Гринберга возник в ИРЕА только уже в 2007 г.

Литература

Атаев, Акмамед. Спектры ЯМР и молекулярная структура парамагнитных комплексов кобальта (II) и никеля (II) с алкилпиразолами в растворе: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Ашхабад, 1984. См. также: Научная библиотека диссертаций и авторефератов «dissertCat». URL: <http://www.dissertcat.com/content/spektry-yamr-i-molekulyarnaya-struktura-paramagnitnykh-kompleksov-kobalta-ii-i-nikelya-ii-s-#ixzz4RNcOWTec>.

Атаев А., Кессених А. В., Федотов М. А., Плахутин Б. Н. Изотропный парамагнитный сдвиг ЯМР ядер азота и углерода в комплексах никеля и кобальта // Химическая физика. 1993. № 12. С. 1687–1696.

Атаев А., Кессених А. В. Исследования спектров ЯМР высокого разрешения парамагнитных комплексов солей Co(II) и Ni(II) с алкилпиразолами // Химическая физика. 1997. Т. 16. № 3. С. 3–20.

Богатский А. В. Достижения и новые тенденции в химии синтетических макроциклических комплексонов // Биоорганическая химия. 1983. Т. 9. № 2. С. 1445–1482.

Богданов А. П., Зеленцов В. В., Падалко В. М. Магнетохимия и электронная спектроскопия координационных соединений никеля (II) // Журнал неорганической химии. 1977. Т. 22. № 10. С. 2611–2628.

Дзиомко В. М., Берестевич Б. К., Рябокобылко Ю. С., Кессених А. В., Кузаян Р. С. Синтез и исследование спектров ПМР производных 1,10,11,20-тетрагидродипиразоло-[3,4-*f*:3',4',*m*]-дипиридо-[2,3-*c*:2,3-*j*][1,2,5,8,9,12] гексаазатетрадецина // Химия гетероциклических соединений. 1979. № 5. С. 701–704.

Дзиомко В. М., Федосюк Л. Г., Дунаевская К. А., Рябокобылко Ю. С., Кессених А. В., Попонина Р. В., Кузаян Р. С. Исследование изомерных макроциклических соединений, образующихся в реакции темплейтной самоциклизации производных 5-амино-4(2-галогенфенил)азо-пиразолов // Химия гетероциклических соединений. 1979. № 9. С. 1258–1262.

Зеленцов В. В., Богданов А. П., Оликов И. И., Иванов О. В., Чекунов А. В., Дзиомко В. М. Магнитные и спектральные свойства комплексов Со(II) с производными пиразола // Журнал неорганической химии. 1975. Т. 20. № 8. С. 2152–2155.

Каслина Н. А., Кессених А. В., Криницкая Л. В., Балашова Т. В., Решетников Ю. П. Исследование ацидолиза диметилфосфита методом спектроскопии ПМР // Журнал общей химии. 1992а. Т. 62. № 7. С. 1531–1534.

Каслина Н. А., Кессених А. В., Криницкая Л. В., Полякова И. А., Балашова Т. В., Жадапов Б. В. Исследование термической устойчивости гидроксидэтилендифосфоновой кислоты в водных растворах методами спектроскопии ЯМР ^1H и ^{31}P // Журнал общей химии. 1992б. Т. 62. № 7. С. 1567–1571.

Кессених А. В. Спектроскопия ЯМР в химии координационных соединений // Физическая химия. Современные проблемы. Ежегодник / ред. Я. М. Колотыркин. М.: Химия, 1988. С. 94–138.

Кессених А. В. ЯМР в промышленном производстве химических реактивов и особо чистых веществ. М.: НИИТЭхим, 1990. 68 с.

Кессених А. В. Аннотационный отчет о работе Сектора спектральных исследований за 1992 год // Новости ЯМР в письмах. 1992. № 3/4. С. 26–30.

Кессених А. В., Атаев А., Агре В. М., Кроль И. М., Иванов О. В., Дзиомко В. М. Исследование молекулярной структуры комплексов алкилпиразолов с солями кобальта (II) и никеля (II) в растворах методом ЯМР // Журнал структурной химии. 1979. Т. 20. С. 628–632.

Кессених А. В., Шмелёв Л. В. Спектроскопия ЯМР ^{15}N 5-(2-гетарилформазанов) и их цинковых и кадмиевых хелатов // Химия гетероциклических соединений. 1995а. № 9. С. 1269–1279.

Кессених А. В., Шмелёв Л. В. Химические сдвиги и спин-спиновые взаимодействия ядер металла с ядрами углерода ^{13}C лиганда в бисгетарилформазанатах ртути и кадмия // Химия гетероциклических соединений. 1995б. № 9. С. 1280–1290.

Рябокобылко Ю. С., Дзиомко В. М., Шмелёв Л. В., Вигран В. К. Исследование строения Ni(II)-комплексов 1,2,5,8,9,12-гексаазатетрадециновых макроциклических лигандов методом ^{13}C - и ^1H -ЯМР спектроскопии // Тезисы IV Всесоюзного совещания по химии координационных соединений Mn, Co и Ni. Тбилиси, 28–30 ноября 1983. Тбилиси, 1983. С. 119.

Hiraoka M. Crown compounds. Their characteristics and applications. Kadansha Ltd.: Tokyo, Amsterdam, Oxford, New York, 1982. Рус. пер.: Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применение. М.: Мир, 1986. 363 с.

Coming NMR method in the Institute of Chemical Reagents (From the history of the author's participation in the implementation of physical methods in chemistry)

Part 2

ALEKSANDR V. KESSENIKH

Leading researcher

S.I. Vavilov Institute for the History of Science and Technology, Russian Academy of Sciences
Moscow, Russia

e-mail: kessen32@mail.ru

In the oldest industrial institute IREA (Institute of Chemical Reagents and Highly Pure Chemicals) during 1973–1994 the nuclear magnetic resonance (NMR) group functioned. The group worked within the framework of the Spectral Research Branch of the Department of Physical and Chemical Research, participated in a variety of investigations on the tasks of the technological departments of IREA and in accordance with the scientific interests of the researchers. High-resolution nuclear magnetic resonance (NMR) was carried out on the equipment of the US company “Varian”, a significant number of works on the determination of the structure of organic and organoelement compounds were carried out on the instruments of the company “Tesla” (Czechoslovakia). See more about this in the first part of this publication and in the text of this second part. IREA developed the technology of three completely different categories of chemical products: 1) mass production reagents, 2) custom low-tonnage reagents and 3) highly pure substances. Some leaders of the Institute and its departments did not always support the work of the NMR group. The second part of the article presents the characteristics of the staff of the NMR group and partly of the Spectral Research Sector and the Department of Physical and Chemical Research. The achievements of the NMR group in determining the structure of organic products, the chemistry of the synthesis and decomposition of chelating agents are reviewed, the work of the author and staff in the field of chemistry of solutions of d-metal complex compounds is highlighted. The second part concludes with a description of the short-term take-off of scientific activity, and then the collapse of the NMR group during the period of inadequate quasi-market reforms (1987–1994). The second coming of NMR in IREA occurred only in 2007.

Keywords: Institute of Chemical Reagents (IREA), Chemical Radio Spectroscopy NMR, Employees of the Spectral Research Sector, NMR, Sector Crashes in the 90s.

Acknowledgments

The author is grateful to all former and current IREA employees who helped him in gathering the necessary information. Among those who thank especially BM Bolotin, V. A. Velikodny, E. E. Greenberg, Yu.S. Ryabokobylko, A. A. Fakeev.

Special thanks to those who read the text and gave valuable advices on editing it. Among them N. A. Ashcheulova, Yu.M. Baturin, N. V. Vdovichenko, N. A. Kaslina.

References

Ataev, A. (1984). *Spektry YaMR i molekulyarnaya struktura paramagnitnykh kompleksov kobalta (II) i nikelya (II) s alkilpirazolami v rastvore* [NMR spectra and molecular structure of paramagnetic

complexes of cobalt(II) and nickel(II) with alkylpyrazoles in solution], Dis. ... kand. fiz. — mat. nauk, Ashkhabad, Nauchnaya biblioteka dissertatsiy i avtoreferatov [Scientific library of dissertations and abstracts] “dissercat”. Available at: <http://www.dissercat.com/content/spektry-yamr-i-molekulyarnaya-struktura-paramagnitnykh-kompleksov-kobal'ta-ii-i-nikelya-ii-s-#ixzz4RNcOWTec> (in Russian).

Ataev, A., Kessenikh, A.V., Fedotov, M.A., Plakhutin, B.N. (1993). “Izotropnyy paramagnitnyy sdvig YaMR yader azota i ugleroda v kompleksakh nikelya i kobal'ta” [Isotropic paramagnetic NMR shift of nitrogen and carbon nuclei in nickel and cobalt complexes], *Khimicheskaya fizika*, no. 12, pp. 1687–1696 (in Russian).

Ataev, A., Kessenikh, A.V. (1997). “Issledovaniya spektrov YaMR vysokogo razresheniya paramagnitnykh kompleksov solei Co(II) i Ni(II) s alkilpirazolami” [Studies of high-resolution NMR spectra of paramagnetic complexes of Co(II) and Ni(II) salts with alkylpyrazoles], *Khimicheskaya fizika*, vol. 16, no. 3, pp. 3–20 (in Russian).

Bogatskii, A.V. (1983). “Dostizheniya i novye tendentsii v khimii sinteticheskikh makrotsiklicheskikh kompleksonov” [Achievements and new trends in chemistry of syntetical macrolytical complexones], *Bioorganicheskaya khimiya*, vol. 9, no. 2, pp. 1445–1482 (in Russian).

Bogdanov, A.P., Zelentsov, B.B., Padalko, B.M. (1977). “Magnetokhimiya i elektronnaya spektroskopiya koordinatsionnykh soedineniy nikelya (II)” [Magnetochemistry and electron spectroscopy of nickel(II) coordination compounds], *Zhurnal neorganicheskoy khimii*, vol. 22, no. 10, pp. 2611–2628 (in Russian).

Dziomko, V.M., Berestevich, B.K., Ryabokobylko, Yu.S., Kessenikh, A.V., Kuzanyan, R.S. (1979). “Sintez i issledovanie spektrov PMR proizvodnykh 1,10,11,20-tetragidrodipirazolo-[3,4-f:3',4',m]-dipirido-[2,3-c:2,3-j][1,2,5,8,9,12]geksaazetatradetsina” [Synthesis and study of the PMR spectra of 1,10, 11,20-tetrahydrodipyrzolo- [3,4-f: 3', 4', m] -di-pyrido- [2,3-c: 2,3-j] [1, 2,5,8,9,12] hexaazetatradecin], *Khimiya geterotsiklicheskih soedineniy*, no. 5, pp. 701–704 (in Russian).

Dziomko, V.M., Fedosyuk, L.G., Dunaevskaya, K.A., Ryabokobylko, Yu.S., Kessenikh, A.V., Poponova, R.V., Kuzanyan, R.S. (1979). “Issledovanie izomernykh makrotsiklicheskih soedineniy, obrazuyushchiesya v reaktsii templeytnoy samotsiklizatsii proizvodnykh 5-amino-4((2-galogenfenil) azo)-pirazolov” [The study of isomeric macrocyclic compounds formed in the reaction of template self-cyclization of 5-amino-4 ((2-halophenyl) azo) -pyrazoles derivatives], *Khimiya geterotsiklicheskih soedineniy*, no. 9, pp. 1258–1262 (in Russian).

Hiraoka, M. (1982). *Crown compounds: their characteristics and applications*, Tokyo, Amsterdam, Oxford, New York: Kadansha Ltd [Russian translation: Khiraoka, M. (1986) *Kraun-soedineniya. Svoystva i primeneniye*, Moskva: Mir, 363 p.]

Kaslina, N.A., Kessenikh, A.V., Krinitskaya, L.V., Balashova T. V., Reshetnikovm Yu.P. (1992). “Issledovanie atsidoliza dimetilfosfita metodom spektroskopii PMR” [Study of dimethylphosphite acidolysis by PMR spectroscopy method], *Zhurnal obshchey khimii*, vol. 62, no. 7, pp. 1531–1534 (in Russian).

Kaslina, N.A., Kessenikh, A.V., Krinitskaya, L.V., Polyakova, I.A., Balashova, T.V., Zhadanov, B.V. (1992). “Issledovanie termicheskoi ustoychivosti gidroksietilidendifosfonovoy kisloty v vodnykh rastvorakh metodami spektroskopii YaMR 1H i 31P” [Investigation of the thermal stability of hydroxyethylidene diphosphonic acid in aqueous solutions by 1H and 31P NMR spectroscopy], *Zhurnal obshchey khimii*, vol. 62, no. 7, pp. 1567–1571 (in Russian).

Kessenikh, A.V. (1988). “Spektroskopiya YaMR v khimii koordinatsionnykh soyedineniy” [NMR spectroscopy in the chemistry of coordination compounds], in: *Fizicheskaya khimiya. Sovremennyye problemy. Yezhegodnik* [Physical Chemistry. Modern problems. Yearbook], red. Ya.M. Kolotyarkin, Moskva: Khimiya, pp. 94–138 (in Russian).

Kessenikh A. V. (1990). *YaMR v promyshlennom proizvodstve khimicheskikh reaktivov i osobo chistykh veshchestv* [NMR in the industrial production of chemical reagents and highly pure substances], Moskva: NIITEKhim, 68 p. (in Russian).

Kessenikh, A.V. (1992). “Annotatsionnyy otchet o rabote Sektora spektralnykh issledovaniy za 1992 god” [Annotation report on the work of the Spectral Research Branch for 1992], *Novosti YaMR v pismakh* [NMR news in letters], no. 3/4, pp. 26–30 (in Russian).

Kessenikh, A.V., Ataev, A., Agre, V.M., Krol, I.M., Ivanov, O.V., Dziomko V. M. (1979). "Issledovanie molekulyarnoy struktury kompleksov alkilpirazolov s solyami kobal'ta (II) i nikelya (II) v rastvorakh metodom YaMR" [Investigation of the molecular structure of alkylpyrazole complexes with cobalt (II) and nickel (II) salts in solutions by NMR], *Zhurnal strukturnoy khimii*, vol. 20, pp. 628–632 (in Russian).

Kessenikh, A.V., Shmelev, L.V. (1995). "Spektroskopiya YaMR ^{15}N 5-(2-getarilformazanov) i ikh tsinkovykh i kadmievyykh khelatov" [NMR spectroscopy of ^{15}N 5-(2-hetarylformazans) and their zinc and cadmium chelates], *Khimiya geterotsiklicheskiykh soedineniy*, no. 9, pp. 1269–1279 (in Russian).

Kessenikh, A.V., Shmelev, L.V. (1995). "Khimicheskie sdvigi i spin-spinovye vzaimodeystviya yader metalla s yadrami ugleroda ^{13}C liganda v bisgetarilformazanatakh rtuti i kadmiya" [Chemical shifts and spin-spin interactions of metal nuclei with ^{13}C carbon nuclei of a ligand in mercury and cadmium bisheterilformazanates], *Khimiya geterotsiklicheskiykh soedineniy*, no. 9, pp. 1280–1290 (in Russian).

Ryabokobylko, Yu.S., Dziomko, V.M., Shmelev, L.V., Vigran, V.K. (1983). "Issledovanie stroeniya Ni(II)-kompleksov 1,2,5,8,9,12-geksaazetatradetsinovykh makrotsiklicheskiykh ligandov metodom ^{13}C - i ^1H -YaMR spektroskopii" [Study of the structure of Ni (II) complexes of 1,2,5,8,9,12-hexaazate tetradecin macrocyclic ligands by the method of ^{13}C - and ^1H -NMR spectroscopy], in: *Tezisy IV Vses. soveshch. po khimii koordinats. soedin. Mn, Co i Ni. Tbilisi, 28–30 noyabrya 1983* [Abstracts of IV All-union meeting "Chemistry coordination compounds of Mn, Co and Ni". Tbilisi, November 28–30, 1983], Tbilisi, pp. 119 (in Russian).

Zelentsov, V.V., Bogdanov, A.P., Olikov, I.I., Ivanov, O.V., Chekunov, A.V., Dziomko, V.M. (1975). "Magnitnye i spektralnye svoystva kompleksov Co(II) s proizvodnymi pirazola" [Magnetic and spectral properties of Co (II) complexes with pyrazole derivatives], *Zhurnal neorganicheskoy khimii*, vol. 20, no. 8, pp. 2152–2155 (in Russian).

Список некоторых используемых сокращений

АН СССР — Академия наук СССР

ВАК — Высшая аттестационная комиссия (при Совете Министров СССР)

ВИНИТИ — Всесоюзный (Всероссийский) институт научно-технической информации

ГИРЕДМЕТ — Государственный институт редких металлов

ИИЕТ — Институт истории естествознания и техники им. С. И. Вавилова (прежде АН СССР, ныне РАН)

ИНЭОС — Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова (прежде АН СССР, ныне РАН)

ИОХ — Институт органической химии (прежде АН СССР, ныне РАН)

МИТХТ — Московский институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова (ныне структурное подразделение МИРЭА — Российского технологического университета)

МИФИ — Московский инженерно-физический институт

МХТИ — Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

НИИТЭХИМ — Научный институт техно-экономических исследований в области химии

НИОПИК — Научно-исследовательский институт полупродуктов и красителей

НИФХИ — Научно-исследовательский физико-химический институт (им. Л. Я. Карпова)

ЦНИВТИ СВ — Центральный научно-исследовательский военно-технический институт сухопутных войск

ЦНИХИ РККА — Центральный научно-исследовательский химический институт РККА (прежнее наименование нынешнего ЦНИВТИ ВС)