

Непреходящее значение трудов А. А. Спрыскова для мировой химической науки и промышленности (к столетию со дня рождения, 1904 – 2004)

Сульфирование ароматических соединений, которым А.А. Спрысков вплотную занялся в 30-х годах прошлого века, тогда казалось довольно-таки заурядным процессом химической технологии: им занимались сотни исследователей, практически все классы соединений, включая многочисленные ароматические гетероциклы, были просульфированы. Число публикаций по теме доходило до полусотни статей и патентов в год. С технологической стороны реакция относительно проста. Один видный химик того времени даже пошутил как-то, что пытаться открыть что-либо новое в сульфировании, это все равно, что надеяться сделать географическое открытие, путешествуя в Швейцарских Альпах: за каждым новым поворотом на скалах ты видишь надписи типа: «Здесь были Фриц и Ганс». Такая популярность сульфирования была обусловлена, конечно, не легкостью проведения исследований – расшифровать составы сульфурационных смесей, выделить из них индивидуальные сульфокислоты и в настоящее время нелегко, а в то время, когда применялись только чисто химические методы, было исключительно трудно. Много химиков занимались этой реакцией из-за ее колоссальной практической важности: сульфирование лежит в основе таких производств, как получение лекарственных средств, полупродуктов органических красителей, самих красителей, синтетических моющих средств, ионообменных смол, катализаторов полимеризации и т. д.

И вот при такой «заселенности» темы за изучение реакции сульфирования в 1936 г. берется научный сотрудник ИХТИ А. А. Спрысков. Работа начинается с досконального изучения трудов предшественников. У меня до сих пор перед глазами конспекты переведенных им научных статей: в его кабинете половину полки огромного книжного шкафа занимали около полутора десятков толстых («общих») тетрадей, исписанных аккуратнейшим бисерным почерком Александра Александровича. За литературным обзором последовала кропотливая экспериментальная работа, которую А. А. Спрысков продолжил уже будучи с 1938 г. заведующим кафедрой химии Ивановского медицинского института. С того же времени в «Журнале общей химии» начали регулярно появляться блестяще написанные статьи А. А. Спрыскова, а в 1948 г. в Ленинградском технологическом институте он защищает докторскую диссертацию со скромным, казалось бы, названием «Изучение реакции сульфирования нафталина».

Эти работы тут же привлекают внимание крупнейших специалистов. Об этом говорит постоянно высокий уровень их цитируемости. Многочисленные ссылки на труды А. А. Спрыскова появляются в отечественных и зарубежных журналах, обзорах и монографиях в 40-е – 50-е годы, а в 60-70-х не было практически ни одной книги, ни одного обзора, так или иначе затрагивавших тему сульфирования и десульфирования, в которых не упоминалось бы работы Александра Александровича и его учеников. Например, в капитальной монографии «Реакция Фриделя-Крафтса и родственные им процессы» (G. A. Olah. Friedel-Crafts and Related Reaction. Interscience Publ., New York, Vol. 3, 1964) автор главы, посвященной сульфированию К. ЛеРой Нельсон, использовал 384 ссылки. Из них – 19 на работы А. А. Спрыскова; это самое большое число ссылок на работы одного автора. В книге Г. Серфонтайна «Вопросы механизмов ароматического сульфирования и десульфирования» (G. Cerfontain. Mechanistic Aspects of Aromatic Sulphonation and desulphonation. Interscience, New York, 1968, 314 p.) работы А. А. Спрыскова по числу ссылок на них уступают только работам самого Серфонтайна. Значительное внимание работам А. А. Спрыскова уделил автор

монографии по процессам сульфирования и щелочного плавления Дональдсон, а также В. А. Коптюг в своей книге по изомеризации ароматических соединений.

Причина широкого признания трудов А. А. Спрыскова заключается в том, что в них мировая химическая общественность сразу заметила сочетание самой актуальной практичности с углубленным проникновением в сущность изучаемых процессов, стремление увидеть *общее* в частном. Недаром первая статья А. А. Спрыскова по проблеме изучения реакции сульфирования в № 8 «Журнала общей химии» за 1938 г. носит символическое, судьбоносное название «Механизм процесса моносульфирования». А. А. Спрыскова всегда интересовала не только (и не столько) «кухня», но и механизм, т. е. сущность изучаемых процессов. И это в конечном счете привело его к открытию феномена накопления в реакционных смесях при проведении *органических реакций* термодинамически наиболее устойчивых продуктов. Для неорганических процессов это не является, конечно, чем-то необычным, но в области органических – об этом впервые определенно сказал А. А. Спрысков. Этот принцип был открыт им на примере образования и превращений изомерных моносulфокислот нафталина, а затем был распространен на процессы сульфирования других ароматических соединений. И не только сульфирования! Как оказалось, термодинамически устойчивые изомеры накапливаются при проведении обратимого ацилирования по Фриделю-Крафтсу, при высокотемпературной изомеризации ди- и полигалогензамещенных и в ряде других процессов. Приоритет этого открытия подтвержден авторами ряда монографий. Так, известный американский специалист Э. Е. Джильберт в предисловии к монографии (E. E. Gilbert. Sulphonation and Related Reactions. Interscience Pul., John Wiley Inc. New York – London – Sidney, 1965, 529 с.; русский перевод «Сульфирование органических соединений». М.: Химия, 1969.) подчеркивает теоретическую и практическую важность этого *общего* принципа, основой которого явились работы А. А. Спрыскова по изучению процессов образования и превращений нафталинсульфокислот.

В 50-х годах А. А. Спрысков уже является одним из очень немногих советских химиков, вклад которых в развитие *физической органической химии* по достоинству оценен в зарубежной химической литературе. Это следует, например, из анализа литературных ссылок в известном в те годы солидном учебном пособии для аспирантов Дж. Хайна «Физическая органическая химия» (Jack Hine. Physical Organic Chemistry. McGraw-Hill Book Comp. Inc. New York – San Francisco – Toronto – London, 1962, 552 p.). В предисловии автор пишет, что из колоссального количества исследований он смог использовать в своей книге лишь очень небольшую часть. Хотя общее число ссылок к 22 главам книги составляет 1394 и в них указано более 2000 оригинальных работ, число ссылок на работы российских и советских ученых, как обычно, ничтожно мало – всего 28 ссылок на 40 работ (приблизительно 2 %). В числе упомянутых 40 русских работ 9 принадлежат А. А. Спрыскову, 5 – Е. А. Шилову, 3 – Ю. А. Арбузову (сыну А. Е. Арбузова), А. Н. Несмеянову и Н. Н. Лебедеву – по две. У каждого из остальных 19 авторов – по одной работе. Признано основополагающее значение трудов А. А. Спрыскова по изучению механизма десульфирования ароматических sulфокислот в водных растворах сильных кислот (т. наз. гидролиз sulфокислот), а также его работ, лежащих в основе нового для того времени эффекта «обращения» правил ориентации при ароматическом замещении. Общеизвестное правило ориентации, сформулированное еще Голлеманом («заместители «первого» рода направляют электрофильную частицу в *орто*- и *пара*-положения, заместители «второго» рода – в *мета*-»), справедливо при таких условиях, при которых соотношение изомерных продуктов реакции определяется *кинетикой* их образования, т. е. тем, какой изомер образуется наиболее быстро. Однако в условиях, когда реакция

становится обратимой, соотношение между изомерами определяется их относительной стабильностью («термодинамический контроль»). В этом случае правило Голлемана перестает действовать.

Толчком для широкого, детального изучения обратимых органических реакций послужили всемирно известные работы А. А. Спрыскова, выполненные им в 30-40-х годах прошлого века, по исследованию процессов, происходящих при сульфировании нафталина. Так, если при сульфировании нафталина серной кислотой при 80° С преимущественно образуется α -изомер («кинетический контроль»), то при 160° С – β -нафталинсульфокислота («термодинамический контроль»). Этот принцип позднее был распространен А. А. Спрысковым и его учениками на сульфирование толуола, этилбензола, кумола, фенола, галогенбензолов, *m*-ксилола, диметиланилина, бензол- и толуол-сульфокислот. Он проявляется и в других обратимых реакциях электрофильного замещения в ароматическом ядре: иодирование, реакция Фриделя-Крафтса. Изомеризация ди- и поли-галогенбензолов, изученная А. А. Спрысковым и Ю. Г. Ерыкаловым, также приводит к смесям, содержащим преимущественно термодинамически наиболее стабильные изомеры.

Процессы изомеризации лежат в основе технических способов получения многих соединений. Путем достижения термодинамического равновесия в сульфурационных смесях получают *мета*-сульфокислоты толуола и хлорбензола, 1,3-диметил-5-бензолсульфокислоту и др. Последовательно проводимые реакции сульфирования, модификации полученных сульфокислот и, в заключение, их гидролиза дают возможность получать *орто*-дизамещенные бензола, которые при прямом введении заместителей образуются с неудовлетворительным выходом. Это – *орто*-хлор- и бром-толуолы, разнообразные *орто*-диалкилзамещенные, 2-бром-, 2-циклогексил и 2-*втор*-бутилфенолы, 2,6-дихлор- и 2,6-диброманилины, 2,6-динитроанилин. Установленный А. А. Спрысковым и сотр. порядок изменения устойчивости к гидролизу нафталиндисульфокислот: 2,6- > 2,7- > 1,3- > 1,7- > 1,6- > 1,5- имеет большое практическое значение при получении многих полупродуктов красителей.

Ясно, что разрабатывая проблему обратимости реакции сульфирования, А.А. Спрысков не мог не заняться вопросами механизма гидролитического расщепления ароматических сульфокислот. Его вклад в решение этой задачи, равно как вклад его ученика профессора В. А. Козлова, общепризнан.

Можно с уверенностью сказать, что в 50-60-е годы прошлого столетия в Ивановском химико-технологическом институте сложился один из общепризнанных мировых центров по изучению ароматического замещения, возглавляемый А. А. Спрысковым. Это можно было понять, например, по высокой оценке работ школы А. А. Спрыскова, которую дал в первой же беседе со мной известнейший химик-органик и физико-органик, самый выдающийся в то время специалист по теории ароматического замещения Герберт Чарльз Браун (Лауреат Нобелевской премии 1979 г. совместно с Г. Виттигом), когда я приехал к нему в 1966 г. в университет Пардью (Лафайет, штат Индиана, США) на научную стажировку. Более того, я совершенно уверен, что Браун и согласился-то меня принять в свою лабораторию только по той причине, что я был как бы представителем школы Спрыскова. Правда, если бы в то время кто-нибудь сказал Александру Александровичу, что он создал и возглавляет один из мировых центров по изучению сульфирования, он, наверное, только улыбнулся в ответ. Никогда, ни при каких обстоятельствах А. А. Спрысков не возвеличивал себя и не любил, когда это делали по отношению к нему другие. Величайшая скромность и порядочность были врожденными чертами его характера. Все своей жизнью и работой Александр

Александрович Спрысков доказал, что можно быть очень скромным человеком и одновременно большим ученым с мировым именем.

Борис Григорьевич Гнедин