

УДК 547.461

В. В. МАРКОВНИКОВ – ОСНОВАТЕЛЬ ШКОЛЫ ХИМИИ МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

© 2019 г. И. П. Белецкая*, В. Г. Ненайденко

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»,
119991, Россия, г. Москва, Ленинские горы 1
*e-mail: zhorgkhim@inbox.ru

Поступила в редакцию 20 марта 2019 г.

После доработки 23 марта 2019 г.

Принята к публикации 25 марта 2019 г.

DOI: 10.1134/S051474921905001X

В 2019 году исполняется 150 лет правилу Марковникова, которое знает каждый школьник и которое сделало его автора – Владимира Васильевича Марковникова одним из самых цитируемых ученых в мире. Его имя упоминается в тысячах публикаций и даже в их названиях. Юбилею правила будет посвящен международный Марковниковский конгресс (www.mc150.ru), который начнется в Москве и продолжится в Казани (21–28 июня 2019 года). Предполагается, что в нем примут участие многие известные ученые нашей страны и зарубежные коллеги. Несомненно это будет большой праздник нашей науки – органической химии. Но особенно В.В. Марковников, не только как великий химик и очень крупная личность, многое сделавшая для России, близок нам – работающим на химическом факультете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова поскольку именно он создал кафедру органической химии в МГУ и вообще способствовал тому, чтобы химия заняла достойное место в нашем университете. Именно этому он посвятил многие годы тяжелого труда. В этом кратком очерке мы постарались рассказать о знаменитом правиле и о том, какую роль оно сыграло в развитии органической химии и почему имя Марковникова связано с тысячами публикаций и 150 лет спустя в 21 веке [1].

Правило Марковникова возникло из простого эксперимента присоединения молекул HNaI к несимметричным олефинам [2]. Оказалось, что из двух возможных изомерных галогенидов основным является изомер *изо*-строения, именно он получил название марковниковского изомера. Конечно, теперь это никого не удивляет, и любой студент объяснит

этот результат на основе электронной теории. Но правило было сформулировано в 1869 году, когда органическая химия только оформлялась в самостоятельную науку, а доказательство существования двух изомеров оказалось чрезвычайно важным для подтверждения правильности теории химического строения А.М. Бутлерова – учителя В.В. Марковникова, сыгравшего значительную роль в его становлении как ученого. Появилось не только прямое доказательство существования связи между атомам, но и возможность написать структуру и реализовать ее в синтезе. Поэтому не удивительно, что при всем разнообразии проблем, которыми занимался Владимир Васильевич, он всегда возвращался к вопросам изомерии.

Надо отметить, что на заре становления органической химии ей очень повезло как с ее основателями Либихом и Велером, так и с теми классиками, которые создавали эту науку, Кекуле, Байер, Кольбе, Гофман, Вюрц, Эрленмейер, Бунзен внесли неоценимый вклад в развитие органической химии. Однако именно Велер в это время писал: «Органическая химия... представляется мне дремучим лесом, полным чудесных вещей, огромной чащей без выхода, без конца, куда не осмеливаешься проникнуть». Действительно, нам сейчас, владеющим теорией, созданной трудами Бутлерова, Кекуле, Купера и других, имеющим в своем арсенале методы физической и аналитической химии, даже невозможно понять, как в 19 веке эти ученые синтезировали неизвестные соединения и устанавливали их строение. К этой великой плеяде, несомненно, принадлежат и русские химики Н.Н. Зинин, А.М. Бутлеров, В.В. Марковников, работавшие в Казани, которую по праву называют колыбелью органической химии в нашей стране.

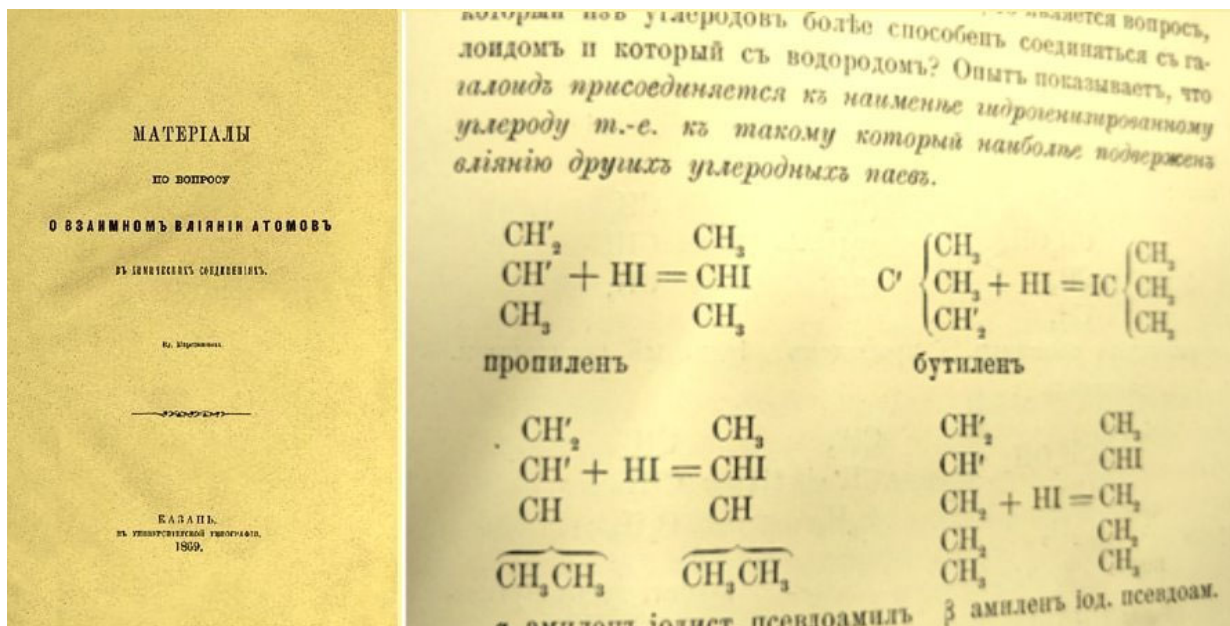


Рис. 1. Титульный лист докторской диссертации В.В. Марковникова (1869 год) и формулировка знаменитого правила Марковникова.

Само правило, сформулированное Марковниковым: «Опытъ показываетъ, что галоидъ присоединяется къ наименѣе гидрогенизированному углероду, то есть къ такому, который наиболее подверженъ вліянію другихъ углеродныхъ паевъ (заместителей)» относится только к определенному типу реакций. Это реакции электрофильного присоединения, в которых участвует алкен (или алкин, диен, аллен) и галогеноводороды HNaI (в общем случае E-Nu), способные к диссоциации или ионизации. При этом реакция происходит постадийно и лимитирующей стадией является атака электрофила с образованием карбокатиона. В быстрой второй стадии присоединяется нуклеофил, который присутствует в растворе и может отличаться от Hal^- . Поэтому реакции получили название сопряженного присоединения. Поскольку образующийся карбениевый ион при присоединении к терминальному углероду является более стабильным, направление реакции в сторону образования Марковниковского изомера является более выгодным (рис. 1).

В таком простом варианте правило Марковникова могло бы на определенном этапе развития химии сыграть свою роль и быть забытым, но этого не только не случилось, произошло обратное – его именем стали называть тип образующегося изомера. По Марковниковскому или анти-Марковниковскому пути происходит реакция,

такой результат стал одним из важнейших критериев полезности процесса.

С развитием химии и, особенно индустриальной химии, возникли вопросы сырьевой базы и именно α -олефины оказались наиболее доступным и дешевым источником сырья. Более того, с учетом возможных экологических требований (Green chemistry, Sustainable chemistry) именно реакции присоединения оказались наиболее экологичными. Как принято говорить в 21 веке «атом экономичными», поскольку теоретически процесс происходит без образования побочных продуктов, все атомы, имеющиеся в исходных соединениях, оказываются в продуктах реакции. Но этого также оказалось недостаточно. Если реакция происходит с образованием двух региоизомеров, то есть не селективно, она не может быть эффективной. Нужно ли говорить о том, что в настоящее время, когда химики-органики уже синтезировали многие миллионы новых соединений, создали целый мир веществ с самыми различными свойствами, проблемы селективности (хемо-, регио-, стерео- и энантио-) стали первостепенными. Из области теории о возможных путях реакции, их интермедиатах и так далее, проблемы перешли в область практического производства. При этом выяснилось, что в большинстве случаев промышленности требуется именно анти-Марковниковский изомер, как это, например, происходит в многотоннажных

реакциях гидроформилирования (оксо-синтез). Даже в простом уже приведенном выше процессе присоединения HNaI было важно получить не Марковниковский, а анти-Марковниковский изомер, гидролиз которого приводит к спиртам нормального строения. Но говоря об этих проблемах, мы должны помнить, что именно Марковникову мы обязаны пониманием самого факта существования проблемы селективности и существования изомерных форм соединений, в частности региоизомеров.

Сделаем некоторое отступление и отметим, что даже сейчас обсуждается вопрос, насколько важно правило Марковникова в образовательном процессе. Дело в том, что при изменении природы реагирующего с алкеном соединения может происходить изменение механизма реакции. Именно это происходит, например, в знаменитой реакции гидроборирования (Нобелевская премия Г. Браун 1979 год). Хотя формально HBR_2 можно рассматривать как аналог HNaI , на деле электрофильным центром является бор, а нуклеофилом – гидрид. Поэтому получение анти-марковниковского продукта легко объяснить с точки зрения электроотрицательности, что укладывается в наши представления о механизмах. Но различие здесь значительно серьезнее: гидроборирование – это не 2-х стадийное электрофильное присоединение, это синхронный процесс *син*-присоединения. Именно тот факт, что гидроборирование, также как гидросилилирование, в общем случае приводит к продукту анти-Марковниковского присоединения, делает их важными для практики, например для получения после окисления тех же первичных спиртов.

Ответим и на другой вопрос, почему именно в наше время так часто встречается в литературе имя Марковникова. Рост публикаций, в которых упоминаются Марковниковский и анти-Марковниковский изомеры начался спустя 100 лет со дня открытия правила. Причиной явилось использование катализа в органической химии, как в лаборатории, так и в промышленности. Именно катализ позволил осуществлять такие процессы как гидроформилирование, гидросилилирование, гидроборирование, а в последние годы гидроаминирование, гидрофосфорилирование и так далее и контролировать их региоселективность, а также стереоселективность в случае присоединения к ацетиленам, и энантиоселективность в случае получения марковниковского изомера при присоединении к алкенам. Последнее оказалось важнейшим фактором для

применения полученных соединений в медицине и использования в фармацевтической промышленности. И все эти успехи химии, меняющие условия жизни современного человека, имеют свои корни в 19 веке и этим мы обязаны нашим великим предшественникам, в число которых, несомненно, входит В.В. Марковников.

В.В. Марковников родился 10 декабря 1838 года в деревне Черноречье (недалеко от Нижнего Новгорода). Отец его был дворянином, служил поручиком в Белевском Егерском полку. После отставки отца семья поселилась в небольшом имении в селе Ивановском, Княгининского уезда Нижегородской губернии. Здесь среди прекрасной русской природы прошло детство В.В. Марковникова. Уже в ранние годы у Владимира появилась тяга к книгам и учению. После окончания гимназии (Нижегородский дворянский институт) в 1856 году он поступил в Казанский университет на камеральное (хозяйственно-экономическое) отделение юридического факультета. Химию на этом факультете преподавал А.М. Бутлеров. Его лекции, а также курс К.К. Клауса заставили молодого Марковникова изменить свое первоначальное желание стать технологом и заняться химией [3].

Особенно подействовало обаяние Бутлерова. «Я имел счастье пользоваться его личным домашним знакомством с первого года моего поступления в лабораторию, то есть с третьего года моего студенчества». Бутлеров также высоко ценил выдающиеся способности Марковникова и его увлечение химией. На многие годы эти отношения учителя и ученика сохранили дружескую теплоту.

Первая диссертация (дипломная работа?) В.В. Марковникова (1860 год) была посвящена альдегидам. «Мысли автора, ему принадлежащие, доказывают самостоятельное обдумывание и хорошее знакомство с предметом. То, что он говорит о значении химических формул и настоящих теориях указывает на ясность взгляда и отсутствие узости воззрений». Так оценил работу Бутлеров [4]. После защиты Марковников был принят на работу лаборантом в Казанском университете. Альдегиды – это замечательный класс органических соединений, находящийся в промежуточном окислительном состоянии между спиртами и кислотами, обладает огромным синтетическим потенциалом. Но и здесь

Марковникова заинтересовала изомерия (метамерия). Три соединения: пропионовый альдегид, ацетон и аллиловый спирт, имеющие одинаковую формулу C_3H_6O (одинаковый состав и различные свойства), при восстановлении образовывали спирты, одинаковые в случае пропионового альдегида и аллилового спирта, но давали различные продукты при окислении.

Современному химику, имеющему в своём распоряжении различные физико-химические методы анализа, трудно представить, как обходились наши предшественники без ЯМР и масс-спектрометрии. Понимая, что синтез не возможен без анализа, Марковников сделал все возможное, чтобы овладеть и использовать доступные в то время аналитические методы. Бутлеров и Марковников понимали, что графическое изображение молекулы ограничено плоскостью бумаги и любая нарисованная формула имеет отличие от реальной молекулы. Они очень близко подошли к пониманию пространственного и динамического строения молекулы. Фундаментальные работы В.В. Марковникова по изучению изомерии органических соединений были в частности осуществлены на примере масляной и изомасляных кислот [5]. Используя простую схему – гидролиз нитрила изомасляной кислоты, Марковников впервые получил кислоту изостроения. Исследование свойств изомеров привели его к дальнейшему развитию теории строения – к учению о взаимном влиянии атомов в молекуле.

Предсказанные теорией Бутлерова изомеры были экспериментально синтезированы – лучшее доказательство теории. То, что сейчас лежит в основе наших представлений о реакционной способности органических соединений и кажется тривиальным, тогда только зарождалось и не могло появиться раньше, чем была создана теория химического строения. Это был прорыв, ведь электронное строение атома ещё не было известно! Предсказания сопровождалась экспериментальными доказательствами, т.е. получением изомеров, предсказанных теорией Бутлерова, и доказательством их строения.

В 1862 году В.В. Марковников читает за Бутлерова курс неорганической химии (в связи с поездкой последнего за границу), а затем в 1863 году читает и курс аналитической химии. Позднее он сдает магистерский экзамен и в 1865 году (ему

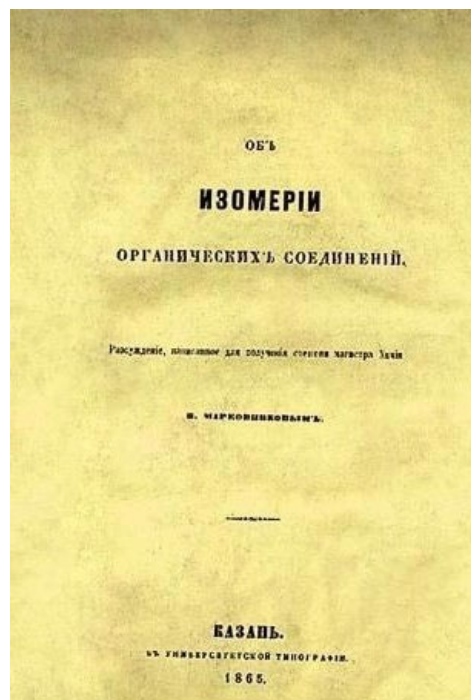


Рис. 2. Титульный лист магистерской диссертации 1865 год.

28 лет) защищает магистерскую диссертацию «Об изомерии органических соединений» (рис. 2). В ней он приводит возможное число изомеров для различных классов соединений, например для спиртов было предсказано существование 2 пропиловых спиртов, 4 – бутиловых, 8 – амиловых, 17 – гексиловых, 38 – гептиловых (рис. 3). В одной из своих ранних публикаций [6] Марковников изучает закономерности реакции элиминирования на примере 1,2-дибромпропана и получает пропилен и 2-пропен, правильно определяя его строение.

Очень мало известно о семье В.В. Марковникова. Между тем должность лаборанта, получающего небольшое жалование, вынудила Владимира Васильевича искать дополнительные заработки. Он стал давать на дому уроки, что являлось в то время довольно распространенным занятием. Одной из его учениц была Любовь Дмитриевна Рычкова – внучка известного русского географа Петра Рычкова. Постепенно между ученицей и учителем зародилась дружба, незаметно переросшая в любовь. В 1864 г. В.В. Марковников женился на Любви Дмитриевне Рычковой, в дальнейшем его жена, владевшая тремя иностранными языками, помогала ему с переводами, переписывала его работы, сопровождала в поездках за границу. После защиты диссертации Марковников был

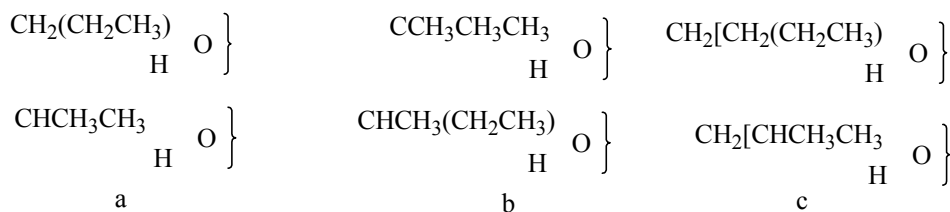


Рис. 3. Структуры изомерных спиртов C₃ and C₄ в диссертации В.В. Марковникова.

отправлен в 1865 году на 2 года в Германию для дальнейшей учебы в ведущих лабораториях. Поездку оплачивало Министерство просвещения, но условие заключалось в том, что по приезде Марковников должен отслужить 4 года (по 2 года за 1 год за границей) в учреждениях этого министерства.

За границей В.В. Марковников слушал лекции известных ученых, но особенный интерес для него представляла возможность поработать в лабораториях Э. Эрленмейера (Гейдельберг), Г. Кольбе (Лейпциг), Коппа, Кирхгофа и А. Байера (Берлин). В то же время Марковников заказывал и покупал для университета реактивы и приборы (колбы, в том числе, конические (эрленмейеровские), термометры, каучуковые шланги, печи для спекания, аналитические весы). Ему приходилось участвовать в дискуссиях, которые иногда переходили в споры, что приводило к столкновениям даже с такими выдающимися учеными как А. Кекуле и Г. Кольбе. Тем не менее, Кольбе выделял его и называл Herr Doctor. По возвращении в Казань в 1867 Марковников подготовил статью об ацетонной кислоте, получив ее из ацетонциангидрина, а также доказал ее тождество с оксизомасляной, синтезировав изомерную 2-гидроксимасляную кислоту [7].

В 1868 молодой доцент Марковников начал заведовать лабораторией и читать курс лекций. Лаборатория в Казани была не способна вместить всех желающих работать вместе с Марковниковым и многим студентам приходилось отказываться. Благодаря одержимости в работе он уже в 1869 году подготовил докторскую диссертацию «Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях», о которой Реформатский сказал, что она «богата научными соображениями». Свою диссертацию В. Марковников посвятил учителю А.М. Бутлерову: «Считаю приличным посвятить небольшой труд свой Вам, многоуважаемый наставник, поскольку проводимые в нём мысли есть дальнейшее развитие

установленного Вами.... Если в нём и заключается что-нибудь новое, то рождение этого невозможно было бы без исходных положений, заложенных Вами».

Докторская диссертация В. Марковникова стала вехой в развитии органической химии, в ней по-новому были поставлены проблемы теоретической химии. Развивая структурную теорию Бутлерова, эта работа показывала, как можно предсказывать ход химической реакции и осуществлять планируемый синтез. В ней им были поставлены вопросы влияния гетероатомов на активность СН-связи, рассматривались различные механизмы химических реакций, процессы сочетания атомов друг с другом. Появлялась возможность установить, какой изомер получится в данных условиях эксперимента, в каком направлении будет происходить та или иная химическая реакция. Это взаимное влияние атомов В.В. Марковников проследил на ряде реакций, включая реакции радикального замещения, присоединения и отщепления. Он отмечал затухание этого влияния с увеличением длины цепи и показал, что С–Н связь вторичного атома углерода более реакционноспособна, чем такая же связь с первичным атомом углерода.

Бутлеров дал диссертации высшую оценку и высказал пожелание, чтобы она была переведена на немецкий язык. Марковников ответил на это: «Если высказываемые мною мысли представляют интерес, то все желающие могут воспользоваться вот этим русским сочинением». Хотя мы ценим патристический настрой Марковникова, мы понимаем, что решение Марковникова сделала эту работу малоизвестной. Приходится сожалеть, что пожелание Бутлерова не было осуществлено, так как многие мысли, высказанные в этой диссертации, опережали свое время.

Одна из реакций, которой Марковников уделил особое внимание в своей диссертации – это синтез хлоргидринов на основе присоединения к алкенам хлорноватистой кислоты [8, 9]. Следует отметить,

что Марковников смог правильно интерпретировать имеющиеся экспериментальные данные и правильно определить региохимию присоединения НОСІ к пропилену. Позднее, спустя 30 лет эти данные были подтверждены Михаэлем [10]. Интересно отметить, что установленная им региоселективность полностью соответствует правилу Марковникова в его современной электронной трактовке. Также впервые он разработал синтез эпоксидов на основе полученных хлоргидринов.

После защиты докторской диссертации в 1869 году, посвященной взаимному влиянию атомов в молекуле, Марковников получил звание экстраординарного профессора, а через год – ординарного профессора кафедры химии Казанского университета, однако проработать в Казани он смог недолго. В 1871 г. 6 профессоров Казанского университета, а среди них и В.В. Марковников, подали в отставку в знак протеста против увольнения их коллеги проф. П.Ф. Лесгафта, пользовавшегося большой популярностью у студентов, но неугодного начальству из-за своих свободолюбивых взглядов. Прогрессивная часть профессуры была оскорблена. О своем решении Марковников написал Бутлерову, который в это время находился в Петербурге. Однако Бутлеров не одобрил его поступок, считая, что пострадает университет. В ответном письме Марковников писал: «Упрек, что мы не жалели своего родного Университета, едва ли справедлив. Разве кто-нибудь из нас выигрывает тем, что подал в отставку ... жертвуя собой, мы именно хотели принести пользу Университету...» [11].

Не менее удивительным было отношение Марковникова к проблемам, связанным со стереохимией. Защищая своего учителя он писал: «Бутлеров не говорит только о химической связи элементарных атомов и в данный момент оставляет под вопросом все рассуждения об их расположении в пространстве». Однако сам Марковников уже думал о том, как выразить в формуле расстояние атомов в молекуле. Он писал: «Трудно тебе представить, чтобы между химическим взаимодействием и физическим положением атомов в частице (молекуле) не существовало прямых, определённых отношений» [12].

После недолгого пребывания в Новороссийском университете в городе Одессе Марковникова пригласили в Московский университет, где с

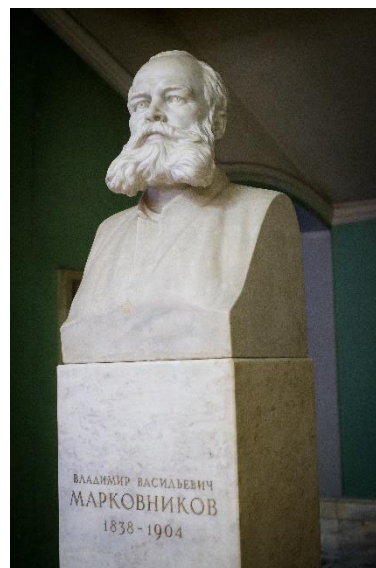


Рис 4. Бюст В.В. Марковникова в МГУ.

химией дела обстояли крайне плохо, даже химическая лаборатория принадлежала физико-математическому факультету. Условием своего переезда Марковников поставил выделение администрацией университета средств на создание современной химической лаборатории. От своих предшественников Марковников получил очень тяжёлое наследство, химии в Московском университете почти не существовало. В это трудно поверить сейчас, но лаборатория, которую ему предстояло возглавить, представляла собой весьма убогое зрелище: ей принадлежал один этаж и сырой подвал. Эти помещения позволяли вести обучение не более 20 студентов. Поскольку 2 года в лаборатории не было даже руководителя, то все немногое, что было, либо исчезло, либо пришло в полное запустение. Лаборатория уступала не только Казанскому и Санкт-Петербургскому, но и Новороссийскому университету в Одессе.

Положение было настолько тяжелым, что Марковников писал своему учителю: «Мои дела в Москве по-прежнему скверные. В постройке новой лаборатории я начинаю окончательно отчаиваться...». Однако он энергично принялся за это сложнейшее дело, которое отняло у него много времени, сил и здоровья; только через 14 лет (сентябрь 1887 года) университет получил действительно прекрасную лабораторию, которую вскоре заполнили студенты. Эту дату можно считать датой становления химии, особенно, органической химии в нашем университете (рис. 4).

Количество обучающихся естественников в Московском университете возросло с 17 в 1873 году до 705 в 1898 году. В лаборатории велись научные исследования и преподавание курсов неорганической, аналитической и органической химии, появились талантливые ученики, ставшие впоследствии известными учеными. Марковниковская школа дала много известных ученых (И.А. Каблуков, Н.М. Кижнер, М.И. Коновалов, Н.Я. Демьянов, А.Н. Реформатский, А.Е. Чичибабин), некоторое время с ним работала первая дипломированная женщина-химик Ю.В. Лермонтова. В Москве появился химический центр притяжения ученых со всей страны.

В.В. Марковников читал курс лекций и вел практические занятия не только по органической химии, но и по аналитической химии, проводя и синтезы и анализы своими руками. Он работал рядом со своими студентами, обучая их и заражая своим энтузиазмом, они участвовали в научной работе и дискуссиях. Очень интересны его высказывания о важнейших вопросах химии. Первые представления о кратных связях в ненасыщенных углеводородах (формулы этилена и ацетилен) были сформулированы Эрленмейером. Марковникову название «кратные связи», поскольку оно не отражало различий в реакционной способности этих связей. Он указывал, что «только первичная связь крепка, обе же другие легко разрываются» [13]. Это было подтверждено им экспериментально. В современной химии такое различие нашло отражение в представлениях об энергиях и природе σ - и π -связей. Аналогично было отношение В.В. Марковникова к изображению ароматических соединений, он возражал против формулы Кекуле, которая, как мы хорошо понимаем сейчас, достаточно условна. Опираясь на эксперименты, он писал: «Калориметр нам показывает, что при переходе к дигидробензолу тратится гораздо больше энергии, чем при каждом из последующих переходов к C_6H_{12} ». Оставалось только произнести слово «ароматичность». Нам, живущим в XXI веке, понятны трудности, с которыми столкнулись первооткрыватели, но кажется удивительной их прозорливость.

Он продолжил развитие своих представлений об изомерии на примере двухосновных кислот, таких как метилантарная и этилмалоновая. Эти вопросы интересовали его всю жизнь. Им был изучен пиролиз лимонной и яблочной кислот и синтезирован ряд двух- и трехосновных кислот.

Показана большая легкость декарбоксилирования производных малоновой кислоты и замыкания с образованием 5- и 6-членных ангидридов, то есть процессов, протекающих через 5- и 6-членное переходное состояние. Изучая трансформации карбоновых кислот и их производных Марковников одним из первых показал возможность галогенирования кислот в алфа-положение, а также продемонстрировал большую легкость гидролиза хлора в этом случае, разработав синтез алфа-оксикислот [14].

В 1881 году Марковников начал систематическое изучение состава кавказских нефтей, что не одобрялось многими коллегами, считавшими, что он «изменил чистой химии». В ответ Марковников писал «Мне всегда было непонятно, почему наши натуралисты не хотят выбрать для своих исследований такой научный вопрос, материалом для которого служила бы русская природа». Отметим, что в это время нефть использовалась лишь как источник керосина и некоторых смазочных масел, от легких фракций разными способами избавлялись. Однако с развитием промышленности эти исследования становились необходимыми. Важным результатом явилось определение в нефти ароматических углеводородов и изучение их природы и возможных превращений. Не менее важным явилось открытие неароматических циклических углеводородов, для которых было предложено название «нафтены». Например, он впервые получил циклогексанкарбоновую кислоту восстановлением бензойной, установив взаимосвязь аренов и 6-членных циклоалканов.

Совместно со своим учеником В. Оглоблиным В.В. Марковников проделал огромную работу, результаты которой вышли в печать в 1881 году с названием «Исследование кавказских нефтей», удостоенной премии Русского физико-химического общества. Одним из методов, который использовался им для разделения и идентификации углеводородных фракций была обработка нефти концентрированной серной или азотной кислотой. Используя открытую его учеником М.П. Коноваловым реакцию нитрования алканов (реакция Коновалова), он получил ряд нитропроизводных циклоалканов и обнаружил их окислительное раскрытие цикла. Проводя эти исследования, Марковников был одним из первых, кто обнаружил скелетные перегрупп-

пировки карбокатионных интермедиатов, процесс послуживший позднее основой для создания современной нефтехимии и каталитического крекинга. Он продемонстрировал превращение циклогептана в пентабромтолуол действием брома в присутствии бромида алюминия и доказал это встречным синтезом из метилциклогексана. Также он показал возможность сужения 7-членного цикла в 5- и 6-членные.

Одновременно Марковников осуществил получение этих углеводов в лаборатории и разработал методы их синтеза. Заодно были получены циклические кетоны, нафтеновые кислоты и другие производные. Наряду с циклогексаном Марковников предсказал, а затем доказал присутствие в нефти производных циклопентана (метил пентаметилена). Заинтересовавшись циклическими углеводородами и их существованием в природе, Марковников использовал пиролиз кальциевой соли пробковой кислоты для получения циклогептанона (суберона), восстановление которого привело к получению циклогептанола, он синтезировал многие другие производные циклогептана (спирт, амин, оксим, циклогептен и циклогептадиен), а также предпринял попытку синтеза неустойчивого из-за напряжения циклогептина.

За выдающиеся исследования в области химии нефти международный нефтяной конгресс наградил Марковников в 1900 году золотой медалью. С. Канницаро так характеризовал труды Марковникова в этой области – «они (труды) обогатили чистую науку новым типом важных углеродистых соединений, которые всегда будут связаны с его именем». Марковников был первым, кто синтезировал производное циклобутана [15]. И хотя этот синтез выглядит несколько необычно, это был первый пример синтетического соединения содержащего малый цикл, лишь год спустя Фройндом будет опубликован синтез родоначальника ряда циклоалканов – циклопропана [16].

Кроме работ в области химии нефти Марковникова интересовал вопрос о нахождении глауберовой соли в соляных озерах Поволжья и Кавказа и происхождении таких озер. Марковников внес вклад в развитие курортов минеральной вода на Северном Кавказе. «Ученым можешь ты не быть, а гражданином быть обязан», так говорил Марковников, перефразируя поэта Н.А. Некрасова, своим ученикам и сам

множественно демонстрировал свои качества великого гражданина России. Во время русско-турецкой войны 1877–1878 годов Марковникова командировали в Румынию, где он организовал помощь в борьбе с эпидемией чумы и холеры, составил инструкции в решение вопросов санитарии и дезинфекции госпиталей, санитарных поездов и полей сражений. Крайне характерно для ученого-патриота, что он наотрез отказался от денежного вознаграждения в четыреста рублей золотом каждый месяц — сумма, которая была положена всем профессорам, отправленным на театр военных действий. Во время холерной эпидемии Марковников проводил анализы различных сортов русского дегтя, желая заменить привозную карболовую кислоту. В 1878 году во время вспышки «ветлянской чумы» Владимир Васильевич совместно с доктором Отрадинским издал знаменитую брошюру «Чума в России», а также составил «Практические руководства к дезинфекции». В этом же году во время инспекционного посещения Курского госпиталя Марковников подхватил тиф. Он тяжело болел, однако недуг удалось победить.

Начиная с 1884 года, Марковников выбирался в течение 18 лет председателем отделения химии Общества любителей естествознания, антропологии и этнографии. Позднее отделение стало московским филиалом Русского физико-химического общества, которое сыграло исключительную роль в развитии науки в России. На заседаниях общества Марковников сделал 90 докладов, там же выступали М.П. Коновалов с сообщением о нитровании парафинов, Н.М. Кижнер с докладом об изомеризации циклоалканов, Н.Д. Зелинский с сообщением о синтезе нафтенов и многие другие химики. Отделение издавало сборник по истории химии в России, организовало в 1897 г. празднование 150-летнего юбилея создания первой химической лаборатории (1747 г.) (рис. 5).

В 1893 году Марковникову предложили прекратить руководить лабораторией Московского университета, передать ее профессору Н.Д. Зелинскому, а также освободить казенную квартиру. Формально выполнялось распоряжение Министерства просвещения об освобождении профессоров с 30-летним стажем преподавания от должности. Но сделано это было, по-видимому, в такой обидной форме, что Марковников воспринял это как «катастрофу». Тем не менее, после обдумывания Марковников принял решение остаться в МГУ и заниматься научной работой.



Рис. 5. Основатели Русского Химического Общества. Марковников 4-й слева в первом ряду.

В 1901 году на празднования 40-летия своей педагогической и научной деятельности, Владимир Васильевич, приняв диплом почетного члена Казанского университета, произнес ответную речь: «Позволю себе в заключение обратиться к молодым деятелям и ученым с одним советом... Чтобы не испытывать в будущем горькой досады и нравственных мучений, никогда не откладываете до завтра то, что можно выполнить сегодня. Я был бы счастлив, если бы мои слова и мой опыт побудили, хотя бы некоторых из здесь присутствующих, придерживаться этой старой истины».

Смерть В.В. Марковникова была неожиданной, он простудился при возвращении из Санкт-Петербурга в Москву и умер от удара (инсульта?) 29 января 1904 года. На имя Химического общества пришло множество телеграмм, в которых выражалась скорбь по поводу утраты выдающегося деятеля русской науки. Письма из Петербурга, Казани, Киева, Варшавы, Одессы, Юрьева (Тарту), Лондона, Парижа, Харькова, Баку, Иванова-

Вознесенска, их подписали химики, имена которых и сейчас хорошо известны. Приведем текст, присланный из Санкт-Петербурга Ипатьевым «Глубоко огорчен смертью многоуважаемого В.В. Марковникова, так плодотворно потрудившегося на пользу русской науки». Очень важные слова сказал А.Н. Реформатский. «Биография В.В. Марковникова, как и у большинства ученых, не сложна и может быть изложена в 3 строчках. В.В. Марковникова родился, учился, ездил за границу и потом не переставал заниматься всю жизнь наукой.

Несколько лет назад кафедра органической химии МГУ начала предпринимать усилия по освещению деятельности и восстановлению выдающейся роли В.В. Марковникова в создании школы химии МГУ. Ежегодно в январе проходят Марковниковские чтения, которые собирают лучших представителей российской органической химии и молодых ученых. В 2019 году прошли уже 5-е Марковниковские чтения. В 2016 году с целью увековечивания памяти основателя химической школы Московского



Рис. 6. Ежегодно вручаемая медаль им. В.В. Марковникова.

университета была учреждена медаль В.В. Марковникова, которая вручается за выдающиеся заслуги в области органической химии (рис. 6).

ЛАУРЕАТЫ МЕДАЛИ ИМЕНИ В.В. МАРКОВНИКОВА

- 2017 год – академик И.П. Белецкая (МГУ имени М.В. Ломоносова);
 2017 год – академик О.Н. Чупахин (ИОС имени И.Я. Постовского Уральского отделения РАН);
 2017 год – академик Б.А. Трофимов (институт химии имени А.Е. Фаворского);
 2018 год – академик О.Г. Синяшин (ИОФХ имени А.Е. Арбузова);
 2018 год – профессор В.Н. Геворгян (University of Illinois at Chicago);
 2019 год – академик В.Н. Чарушин (ИОС имени И.Я. Постовского Уральского отделения РАН);
 2019 год – профессор В.В. Жданкин (University of Minnesota Duluth);
 2019 год – профессор Д. Льюис (University of Wisconsin–Eau Claire).

Данную статью можно закончить словами Марковникова (рис. 7), которые в высшей степени могут быть отнесены к нему самому: «Каждый народ, сознающий свою историю, имеет в своём прошлом несколько имён, память о которых передаётся из поколения в поколение. Страна, забывающая и не почитающая должным образом граждан, оказавших услуги отечеству, не имеет права считаться культурной. Напротив того, чем глубже и шире проникает в массу народа сознание этого долга, тем выше его культура. Национальные герои являются олицетворением тех или других идеалов народа, зеркалом, отражающим его мировоззрение, так что характер чествуемых народом деяний может служить мерилем степени его развития».



Рис. 7. Портрет В.В. Марковникова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beletskaya I.P., Nenajdenko V.G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 10.1002/anie.201810035
2. Марковников В. Докторская диссертация «Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях», Казань, **1869**.
3. Антипин И.С., Казымова М.А., Кузнецов М.А., Васильев А.В., Ищенко М.А., Киришкин А.А., Кузнецова Л.М., Макаренко С.В., Островский В.А., Петров М.Л., Солод О.В., Тришин Ю.Г., Яковлев И.П., Ненайденко В.Г., Белоглазкина Е.К., Белецкая И.П., Устынюк Ю.А., Соловьев П.А., Иванов И.В., Малина Е.В., Сивова Н.В., Негребецкий В.В., Бауков Ю.И., Пожарская Н.А., Травень В.Ф., Щекотихин А.Е., Варламов А.В., Борисова Т.Н., Лесина Ю.А., Краснокутская Е.А., Рогожников С.И., Шуров С.Н., Кустова Т.П., Клюев М.В., Хелевина О.Г., Стужин П.А., Федоров А.Ю., Гуцин А.В., Додонов В.А., Колобов А.В., Плахтинский В.В., Орлов В.Ю., Кривенько А.П., Федотова О.В., Пчелинцева Н.В., Чарушин В.Н., Чупахин О.Н., Климошкин Ю.Н., Климошкина А.Ю., Курятников В.Н., Малиновская Ю.А., Левина А.С., Журавлев О.Е., Ворончихина Л.И., Фисюк А.С., Аксенов А.В., Аксенов Н.А., Аксенова И.В. *ЖорХ.* **2017**, 53, 1257 [Antipin I.S., Kazymova M.A., Kuznetsov M.A., Vasilyev A.V.,

- Ishchenko M.A., Kiryushkin A.A., Kuznetsova L.M., Makarenko S.V., Ostrovskii V.A., Petrov M.L., Solod O.V., Trishin Yu.G., Yakovlev I.P., Nenaidenko V.G., Beloglazkina E.K., Beletskaya I.P., Ustynyuk Yu.A., Solov'ev P.A., Ivanov I.V., Malina E.V., Sivova N.V., Negrebetskii V.V., Baukov Yu.I., Pozharskaya N.A., Traven' V.F., Shchekotikhin A.E., Varlamov A.V., Borisova T.N., Lesina Yu.A., Krasnokutskaya E.A., Rogozhnikov S.I., Shurov S.N., Kustova T.P., Klyuev M.V., Khelevina O.G., Stuzhin P.A., Fedorov A.Yu., Gushchin A.V., Dodonov V.A., Kolobov A.V., Plakhtinskii V.V., Orlov V.Yu., Kriven'ko A.P., Fedotova O.V., Pchelintseva N.V., Charushin V.N., Chupakhin O.N., Klimochkin Yu.N., Klimochkina A.Yu., Kuryatnikov V.N., Malinovskaya Yu.A., Levina A.S., Zhuravlev O.E., Voronchikhina L.I., Fisyuk A.S., Aksenov A.V., Aksenov N.A., Aksenova I.V., *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, *53*, 1275.] doi 10.1134/S1070428017090019
4. Ломоносовский сборник, **1905**, 37.
 5. Марковников В. Магистерская диссертация, Казань, **1865**.
 6. Markovnikov V. *Lieb. Ann.* **1861**, *118*, 332.
 7. Markovnikov V. *Lieb. Ann.* **1870**, *153*, 241.
 8. Markovnikov V. *Lieb. Ann.* **1870**, *153*, 251, 423.
 9. Markovnikov V., Stadnikow G. *Chem. Zentralbl.* **1903**, *74*, 289.
 10. Michael A. *J. Prakt. Chem.* **1899**, *60*, 463.
 11. Научное наследство. Т.4. Письмо русских химиков Бутлерову А.М., М., **1961**. 267.
 12. Марковников В. Избранные труды. М., **1955**, 127.
 13. Из лекций В.В. Марковникова 1880/81 года. Петербург, **1880**, 86.
 14. Коновалов А.И., Антипин И.С., Бурилов В.А., Маджидов Т.И., Курбангалиева А.Р., Немтарев А.В., Соловьева С.Е., Стойков И.И., Мамедов В.А., Захарова Л.Я., Гаврилова Е.Л., Синяшин О.Г., Балова И.А., Васильев А.В., Зенкевич И.Г., Красавин М.Ю., Кузнецов М.А., Молчанов А.П., Новиков М.С., Николаев В.А., Родина Л.Л., Хлебников А.Ф., Белецкая И.П., Вацадзе С.З., Громов С.П., Зык Н.В., Лебедев А.Т., Леменовский Д.А., Петросян В.С., Ненайденко В.Г., Негребецкий В.В., Бауков Ю.И., Шмиголь Т.А., Корлюков А.А., Тихомиров А.С., Щекотихин А.Е., Травень В.Ф., Воскресенский Л.Г., Зубков Ф.И., Голубчиков О.А., Семейкин А.С., Березин Д.Б., Стужин П.А., Филимонов В.Д., Краснокутская Е.А., Федоров А.Ю., Нючев А.В., Орлов В.Ю., Бегунов Р.С., Русаков А.И., Колобов А.В., Кофанов Е.Р., Федотова О.В., Егорова А.Ю., Чарушин В.Н., Чупахин О.Н., Климочкин Ю.Н., Осянин В.А., Резников А.Н., Фисюк А.С., Сагитуллина Г.П., Аксенов А.В., Аксенов Н.А., Грачев М.К., Масленникова В.И., Коротеев М.П., Брель А.К., Лисина С.В., Медведева С.М., Шихалиев Х.С., Субоч Г.А., Товбис М.С., Миронович Л.М., Иванов С.М., Курбатов С.В., Клецкий М.Е., Буров О.Н., Кобраков К.И., Кузнецов Д.Н. *ЖорХ.* **2018**, *54*, 161 [Konovalov A.I., Antipin I.S., Burilov V.A., Madzhidov T.I., Kurbangalieva A.R., Nemtarev A.V., Solovieva S.E., Stoikov I.I., Mamedov V.A., Zakharova L.Ya., Gavrilova E.L., Sinyashin O.G., Balova I.A., Vasilyev A.V., Zenkevich I.G., Krasavin M.Yu., Kuznetsov M.A., Molchanov A.P., Novikov M.S., Nikolaev V.A., Rodina L.L., Khlebnikov A.F., Beletskaya I.P., Vatsadze S.Z., Gromov S.P., Zyk N.V., Lebedev A.T., Lemenovskii D.A., Petrosyan V.S., Nenaidenko V.G., Negrebetskii V.V., Baukov Yu.I., Shmigol' T.A., Korlyukov A.A., Tikhomirov A.S., Shchekotikhin A.E., Traven' V.F., Voskresenskii L.G., Zubkov F.I., Golubchikov O.A., Semeikin A.S., Berezin D.B., Stuzhin P.A., Filimonov V.D., Krasnokutskaya E.A., Fedorov A.Yu., Nyuchev A.V., Orlov V.Yu., Begunov R.S., Rusakov A.I., Kolobov A.V., Kofanov E.R., Fedotova O.V., Egorova A.Yu., Charushin V.N., Chupakhin O.N., Klimochkin Yu.N., Osyenin V.A., Reznikov A.N., Fisyuk A.S., Sagitullina G.P., Aksenov A.V., Aksenov N.A., Grachev M.K., Maslennikova V.I., Koroteev M.P., Brel' A.K., Lisina S.V., Medvedeva S.M., Shikhaliev Kh.S., Suboch G.A., Tovbis M.S., Mironovich L.M., Ivanov S.M., Kurbatov S.V., Kletskii M.E., Burov O.N., Kobrakov K.I., Kuznetsov D.N., *Russ. J. Org. Chem.* **2018**, *54*, 157.] doi 10.1134/S107042801802001X
 15. Markovnikoff W., Krestownikoff A. *Lieb. Ann.* **1881**, *208*, 334. doi 10.1002/jlac.18812080306
 16. (a) Freund A. *J. Prakt. Chem.* **1882**, *26*, 368; (b) A. Freund *Monatsh. Chem.* **1882**, *3*, 626.

V. V. Markovnikov – Founder of Chemistry School of Moscow University

I. P. Beletskaya* and V. G. Nenaidenko

Moscow State University, 119991, Russia, Moscow, Leninskie gory 1

**e-mail: zhorgkhim@inbox.ru*

Received March 20, 2019; revised March 23, 2019; accepted March 25, 2019