

ВИКТОР НИКОЛАЕВИЧ ДРОЗД (1936-1997)



Виктор Николаевич Дрозд – известный химик-органик, профессор, ученик выдающегося русского учёного, академика Александра Николаевича Несмеянова. Более половины жизни, 32 года, В.Н. Дрозд работал на кафедре органической химии, в 1995-1997 гг. был её заведующим.

Виктор Николаевич Дрозд родился 26 июля 1936 г. в г. Шатура Московской области. После окончания с золотой медалью средней школы поступил на химический факультет МГУ, который окончил в 1958 г. по специальности «Органическая химия». Уже на третьем курсе он стал заниматься научной работой под руководством доцента В.А. Сазоновой. Целью его первого исследования был синтез новых тетраарил(гетарил)боратов по методу Сазоновой, заключающийся во взаимодействии тетрафторборатов с реактивами Гриньяра. В ходе этой работы В.Н. Дрозд из 2-йодселенофена впервые

получил соответствующий реактив Гриньяра – 2-селененилмагниййодид, и его первая статья была опубликована в журнале «Известия АН СССР».

После окончания МГУ академик А.Н. Несмеянов пригласил В.Н. Дрозда в аспирантуру Института элементоорганических соединений (ИНЭОС) АН СССР, где предложил заниматься тогда ещё новой, бурно развивающейся химией ферроцена. Одной из основных проблем в химии ферроцена в то время были ограничения при проведении реакций электрофильного замещения: например, галогенирования, нитрования, что обусловлено лёгкостью окисления ферроцена и его производных до ферроценил-катиона. Предыдущий опыт работы с борорганическими соединениями позволил В.Н. Дрозду отчасти решить эту проблему. Он предложил использовать подход, который в настоящее время широко применяется в синтетической органической химии, но в то время был новинкой. Этот подход включает в себя замещение атома водорода (в данном случае – ферроценового ядра) на более электроположительный металл или металлоид. В.Н. Дрозд использовал хорошо ему знакомый бор), что позволяет проводить реакции замещения более мягкими электрофильными агентами. По этой схеме удалось получить хлор-, бром-, ацетокси-, 1,1'-дихлор-, 1,1'-дибром- и 1,1'-диацетоксиферроцены, из которых до этой работы только бромферроцен был получен с низким выходом при бромировании хлормеркурферроцена. Естественно, представляло интерес изучение их химического поведения в сравнении с галогеноароматическими соединениями. Была об-

наружена уникальная способность галогеноферроценов, в первую очередь – бромферроценов, вступать в реакции нуклеофильного замещения галогена при катализе солями меди – реакция Ульмана, но при температурах значительно более низких, порядка 100°C.

Полученные В.Н. Дроздом результаты существенно обогатили химию ферроцена, и в 1960 г. была опубликована обзорная статья в ведущем немецком журнале. В 1961 г. он блестяще защитил кандидатскую диссертацию, остался работать в ИНЭОС и продолжил работу в этой области.

В начале 60-х гг. молодой кандидат наук разработал методы синтеза разнообразных диферроценилов, арил(гетарил)ферроценов, при нагревании фенилацетиленда меди с бромферроценом в кипящем диметилформамиде был получен фенилферроценилацетилен (теперь этот способ арилирования ацетиленов известен как реакция Кастро).

Поскольку азотистая кислота разрушает ферроценовое ядро, В.Н. Дрозд впервые синтезировал ферроценилдиазониевые соли обходным путём – ацидолизом производных диазоаминоферроцена при низких температурах (до -40°C). Было показано также, что ферроценилдиазоний обладает повышенной (по сравнению с фенилдиазонием) способностью вступать в реакции нуклеофильного замещения S_N1 .

В 1964 г. В.А. Сазонова и В.Н. Дрозд впервые выделили α -ферроценилкарбониевые соли и нашли, что они чрезвычайно легко распадаются до фульвенов.

В 1965 г. профессор И.И. Грандберг, заведующий кафедрой органической химии МСХА имени К.А. Тимирязева, пригласил В.Н. Дрозда на должность доцента. Перемена места работы привела и к смене научной темы, хотя проблематика осталась близкой к предыдущей: ароматическое нуклеофильное замещение. Получив возможность руководить группой сотрудников и аспирантов, В.Н. Дрозд развернул интенсивные исследования в этой области теоретической органической химии.

В 1958 г. известный химик Трус (W.E. Truce, США) обнаружил новую карбанионную перегруппировку *o*-метилдиарилсульфонов в *o*-бензиларенсульфоновые кислоты, аналог широко известной перегруппировки Смайлса.

В.Н. Дрозд показал, что механизм этой перегруппировки значительно сложнее, чем предполагали. Оказалось, что наряду с медленной нуклеофильной ипсо-атакой первоначально образующегося бензильного карбаниона на ароматический атом углерода, связанный с сульфонильной группой, приводящей к аниону сульфоновой кислоты, параллельно значительно быстрее осуществляется обратимая атака того же карбанионного центра на орто-углеродный атом с образованием мезомерного карбаниона дигидротиоксантениоксида-10,10. Если условия реакции благоприятствуют протонированию этого карбаниона, то равновесие смещается в сторону образования 4а,9а-дигидротиоксантениоксида-10,10. Данный оксид при действии основания, присутствующего в реакционной среде, по механизму β -элиминирования перегруппировывается в анион сульфоновой кислоты, являющейся продуктом нуклеофильного кинезамещения. Было исследовано ориентирующее влияние заместителей на направление нуклеофильной кинезатаки: наиболее удивительным оказалось то, что при наличии даже объёмной изопропильной группы в мета-положении атака направляется только в стерически блокированное орто-, а не пара-положение относительно этой группы, в то время как при электрофильной атаке стерические препятствия считаются определяющими. Материалы этих исследований послужили основой докторской диссертации В.Н. Дрозда, которую в 34-летнем возрасте он успешно защитил в Институте органической химии имени Н.Д. Зелинского в 1970 г.

Логичным развитием исследований механизма реакций внутримолекулярного ароматического нуклеофильного замещения явилась большая серия работ по изучению образования и химического поведения спироциклических анионных σ -комплексов Мейзенгеймера. Эти комплексы являются стабильными промежуточными структурами, моделирующими переходное состояние при ароматическом нуклеофильном замещении по механизму S_N2 . Вследствие внутримолекулярного характера образования стабильность комплексов этого типа значительно выше, чем соответствующих открытых аналогов. Поэтому при изучении влияния структурных особенностей спирокомплексов на их устойчивость и реакционную способность имеется возможность выявить такие факторы, которые могут остаться незамеченными при межмолекулярном протекании реакции. Основные работы в этом направлении выполнены в соавторстве с В.Н. Князевым и отражены в обзоре.

Исследование карбанионной перегруппировки Смайлса о-метилдиарилсульфонов явилось началом весьма успешных работ В.Н. Дрозда в области молекулярных перегруппировок и перициклических реакций органических соединений серы. Здесь, несомненно, чувствуется идеологическое влияние основополагающих идей Р.Б. Вудворда и Р. Гофмана, создавших теорию перициклических реакций. Первые исследования касались стереохимии [2+2]-циклоприсоединения сульфенов и енаминов с образованием 3-аминотиетандиоксидов-1,1; изучения реакций циклоприсоединения 3Н-1,2-дителиол-3-тионов, протекающих с раскрытием 1,2-дителиольного цикла; перегруппировки ариловых эфиров этиленсульфонокислоты в шестичленные сультоны.

В 1980-1997 гг. впечатляющие успехи были достигнуты при изучении перициклических реакций производных дитиокарбоновых кислот: эфиров, амидов, гидразидов, в результате чего обнаружено около 20 новых реакций. Так, была открыта новая реакция циклоприсоединения аллиловых эфиров дитиокарбоновых кислот к ацетиленам, активированным электроноакцепторными заместителями. Эта реакция протекает через циклические илиды, сопровождается [2,3]-сигматропным сдвигом аллильной группы и приводит к 2,2-дизамещённым 1,3-дителиолам. Найдена неизвестная ранее реакция [3+2]-циклоприсоединения дитиокарбоксилатных (1,3-дителиоаллильных) анионов к активированным кратным связям с образованием 1,3-дителиолов (1,3-дителиолов).

Ряд интересных работ выполнен В.Н. Дроздом совместно с пришедшим в коллектив в 1991 г. талантливым химиком-органиком Игорем Владимировичем Магедовым (1964-2013), выпускником МХТИ имени Д.И. Менделеева.

Обнаружено, что реакция аллиловых эфиров дитиокарбоновых кислот с тетрацианоэтиленом протекает весьма оригинально: образуются 3,3,4-тетрациано-6,8-дителиабицикло[3.2.1]октаны и/или дитиоацилоксициклопентаны.

Впервые установлено, что илиды S-алкилтиоамидиевых солей реагируют с активированными ацетиленами не по ожидаемой схеме [3+2]-циклоприсоединения, а более сложным образом с образованием (E, E)-дивинилсульфидов.

В 1993 г. разработан новый общий метод синтеза бис-тетрафторборатов 2,3,4,5-тетразамещённых 1,3,4-тиадиазолов, в 1995 г. открыт новый способ синтеза пирролов из третичных аллилтиоамидов.

Материалы ряда исследований были обобщены в обзорах.

Отметим широту научных интересов профессора В.Н. Дрозда, его громадную эрудицию, внимание к последним достижениям химической науки. Высочайший уровень работ Виктора Николаевича Дрозда позволил ему выиграть грант РФФИ, его научный авторитет значительно укреплял устойчивую репутацию кафедры ор-

ганической химии МСХА имени К.А. Тимирязева как одной из ведущих в России. В.Н. Дрозд проводил совместные исследования со многими выдающимися химиками-органиками нашей страны, академиками И.П. Белецкой и Н.С. Зефириным (Москва), О.Н. Чупахиным и В.Н. Чарушиным (Екатеринбург). Опубликовано серия работ совместно с уральскими учёными, посвящённых циклизации N-алкилазидиниевых катионов с бифункциональными нуклеофилами.

В.Н. Дрозд внёс значительный вклад в теорию органической химии и органический синтез. Он являлся одним из ведущих учёных в области изучения механизма реакций нуклеофильного замещения [19], принимал активное участие в разработке и изучении свойств нового поколения гербицидов на основе сульфонилмочевин, исследовал реакции циклоприсоединения к фуллерену C_{60} , был соавтором теоретической работы, посвящённой проблеме определения понятий «конформация» и «конфигурация», автором ряда статей в «Химическую энциклопедию». Символично, что статью «Правило Марковникова» В.Н. Дрозд написал, будучи заведующим кафедрой органической химии, а первым её руководителем был профессор Г.Г. Густавсон, которого рекомендовал на эту должность профессор Марковников.

Всего опубликовано более 230 научных работ профессора В.Н. Дрозда. Под его руководством были защищены 17 кандидатских диссертаций, он выступал оппонентом при защите более 50 кандидатских и докторских диссертаций. В течение 15 лет В.Н. Дрозд возглавлял отделение ВХО имени Д.И. Менделеева в МСХА.

Коллектив кафедры органической химии (в настоящее время – кафедра химии) развивает на современном уровне идеи и методы, заложенные профессором Виктором Николаевичем Дроздом в области теоретической и синтетической органической химии.

Н.М. Пржевальский,
профессор кафедры физической
и органической химии
РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева