

А. Д. Петров

Член-корр. АН СССР

Памяти Михаила Григорьевича Кучерова

(К 100-летию со дня рождения)

Михаил Григорьевич Кучеров прославил русскую химию открытием реакции гидратации ацетилен в уксусный альдегид. Эта реакция осуществляется сейчас в промышленных масштабах во всех странах мира с целью получения: уксусной кислоты и уксусного ангидрида, бутанола (с промежуточным образованием кротонового альдегида), 2-этил-гексилового спирта, эфиры которого с двухосновными кислотами являются низкозастывающими компонентами смазочных масел, и, наконец, каучука. В годы второй мировой войны уксусный альдегид для производства каучука-буна получался в количестве 9,500 т. в месяц, а уксусный альдегид для получения уксусной кислоты, бутанола и т. д.—в количестве 8,000 т. в месяц. Общая продукция этого альдегида составляла 70% всех производных из ацетилен (включая хлористый винил, предельные и непредельные хлоропроизводные этилена и ряд гликолевых препаратов).

В годы первых сталинских пятилеток реакция Кучерова была осуществлена и в промышленности СССР и значение ее сильно возросло в послевоенные годы.

Между тем жизненный путь и условия научной деятельности М. Г. Кучерова мало кому известны. Даже в журнале Русского физико-химического Общества нет посвященного ему некролога.

Только в ведомственном журнале Лесного института, недоступном широким химическим кругам, был напечатан краткий обзор научной деятельности Михаила Григорьевича, составленный его преемником по кафедре Е. В. Бироном. Это объясняется, вероятно, тем, что значение открытия Кучерова не было и не могло быть должным образом оценено при его жизни. В самом деле, предпосылки для промышленного осуществления реакции Кучерова появились лишь после открытия в 1893 г. Мауассаном и Вильсоном дешевого пути производства ацетилен через карбид кальция. В первые годы промышленного производства карбида кальция он использовался однако, главным образом, для получения удобрения—цианамиды кальция и для освещения. Применение же ацетилен в органическом синтезе было осуществлено значительно позже. Первая промышленная установка по гидратации ацетилен по реакции Кучерова появилась только в 1914 году, т. е. через 33 года после открытия реакции и спустя 3 года после смерти автора этого метода. Начиная с

Известия III, № 6—32

этого времени промышленное значение реакции непрерывно растет, а мировая продукция получаемого этим путем ацетальдегида уже превышает сейчас 300,000 т. в год.

Обратимся однако к жизни, научной деятельности и обстоятельствам открытия М. Г. Кучеровым его замечательной реакции.

Михаил Григорьевич родился 22 мая 1850 г. и по окончании Полтавского кадетского корпуса поступил в Артиллерийское училище, из которого он вскоре перешел в Петербургский земледельческий институт, позднее переименованный в Лесной институт, который он и окончил в 1871 году. Профессор химии этого института Н. Н. Соколов пригласил его в 1872 году на должность сверхштатного лаборанта с окладом 800 рублей в год, с обязанностями ведения практических занятий со студентами.

Соколов вскоре умер и Михаилу Григорьевичу пришлось работать с его преемником П. А. Лачиновым, ассистентом которого он оставался в течение почти 20 лет и которого он заменил, в свою очередь, в скромной должности доцента лишь в 1891 году, по конкурсу, на котором кроме него фигурировали И. И. Бевад и долголетний сотрудник Бутлерова М. Д. Львов. (Только в 1903 году, на 53 году жизни, Михаил Григорьевич утверждается в должности профессора!). Несмотря на дружеские отношения с Лачиновым, которому в некрологе Михаил Григорьевич посвятил теплые и восторженные строки, путь научной деятельности Кучерова далеко не был усыпан розами.

Министерство отказало Кучерову в заграничной научной командировке.

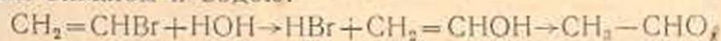
Химия в Лесном институте в те годы считалась второстепенным предметом: средства на научную работу, которая к тому же могла вестись лишь руками самих преподавателей кафедры, почти не отпускались. Нелегко было в этих условиях от помощи П. А. Лачинова, в его исследованиях по производным дифенила и по холестерину, перейти к работе в своей, самостоятельно найденной и оригинальной области. Между тем осложнялась и личная жизнь: семья росла и в восьмидесятых годах у Михаила Григорьевича, получавшего те же 800 рублей в год, было уже пять человек детей. Пришлось в 1885 году, по совместительству, поступить в лабораторию анализа спирто-водочных изделий Министерства Финансов.

В этой лаборатории, как и в Лесном институте, Михаил Григорьевич работал до последних дней своей жизни. „Практического“ характера исследования фальсифицированных виноградных вин производства российского купечества, выпускавшихся под пышными марками: „Шпанское вино“, „Honni soit qui mal y pense“, „Развлечение царицы Тамары“ и т. д., мало оставляли времени для исследований в области „чистой химии“, по терминологии Кучерова.

Следует отметить, что и практические исследования проводились Михаилом Григорьевичем со всей добросовестностью большого трудолюбца и оригинального исследователя. Помимо ценных в ме-

тодологическом отношении исследований фальсификаций виноградных вин, он провел для министерства финансов как в лаборатории, так и на заводах большие работы по очистке и перегонке спирта-сырца и по определению в нем содержания эфиров и сивушных масел.

Таковы причины того, что в количественном отношении общий итог работ Михаила Григорьевича в области чистой химии, принесших ему мировую славу, относительно не велик. Толчком для этих исследований, начало которых восходит к 1875 году, послужила работа Зайцева и Глинского, которые показали, что взаимодействие бромистого винила с влажной уксуснокислой ртутью ведет в конечном счете к образованию уксусного альдегида. Широко поставленные исследования Кучерова над бромистым винилом показали, что по своим свойствам этот галоидалкил с галоидом, стоящим у углерода с кратной связью, резко отличается от галоидалкилов с галоидом, стоящим у углеродов с простой связью, высокой прочностью связи углерода с галоидом и что ожидать здесь образования уксусного альдегида вследствие реакции обменного разложения между бромистым винилом и водою:



нельзя.

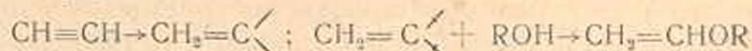
Тогда Михаил Григорьевич предположил, что бромистый винил диссоциирует на бромистый водород и ацетилен и уже последний, или точнее, его промежуточное соединение с ртутными солями, гидратируется водой. Отдельный опыт гидратации в этих условиях, т. е. в присутствии ртутных солей и в кислой среде, чистого ацетилена блестяще подтвердил это предположение. Далее было показано, что гомологи ацетилена—метил-ацетилен и фенил-ацетилен дают в этих же условиях соответствующие кетоны и что гидратация не происходит в щелочной среде, так как в этих условиях из ртутных соединений регенерируются обратно неизмененные ацетиленовые углеводороды. Кроме того, было показано, что ртутные соединения олефиновых углеводородов, например этилена и диаллила, и в кислой среде распадаются с регенерацией взятых углеводородов, а при разложении ртутного соединения аллилового спирта идет даже его дегидратация с образованием аллилового эфира.

Таким образом, было установлено, что в указанных простых условиях двойная связь, в отличие от тройной, не гидратируется. Промежуточным соединениям ацетиленовых углеводородов с солями ртути Михаил Григорьевич приписывал довольно сложную структуру. В результате более детального изучения этих промежуточных соединений многочисленной плеядой блестящих последующих исследователей наши представления об их природе значительно изменились. Однако, отвлекаясь от структуры и механизма действия этих соединений, не вполне ясных и на сегодня, мы можем весьма просто представить реакцию Кучерова как изомеризацию под действием ртутных солей ацетилена в изоацетилен, присоединяющий затем во-

ду с образованием винилового спирта, тотчас изомеризующегося в уксусный альдегид:



в кислой среде и распадающегося на ацетилен и воду в щелочной среде. Эта реакция получила дальнейшее логическое развитие в работе блестящего младшего современника Кучерова—академика А. Е. Фаворского, который в 1888 году показал, что в присутствии более удобного, в данном случае, катализатора, нежели ртутные соли в кислой среде, а именно *плавленного едкого кали*, к ацетилену можно присоединять также и спирты. Образующиеся в этом случае простые эфиры



винилового спирта, в отличие от самого спирта, устойчивы и в условиях щелочной и нейтральной среды. В кислой среде они гидролизуются с регенерацией взятого спирта и образованием уксусного альдегида. В дальнейшем была показана возможность присоединять ацетилен, в присутствии того же едкого кали также и к кетонам—с образованием ацетиленовых спиртов или ацетиленовых гликолей. Если не практическое, то большое теоретическое значение открытия Кучерова отчетливо признавалось и его современниками.

В 1885 году Р. Ф.—Х. О. присудило ему „За открытие и исследование реакций между соединениями ртути и углеводородами ацетиленового ряда“ премию имени Н. Н. Соколова в размере 500 руб.

Через 13 лет, когда материальное положение Михаила Григорьевича улучшилось, он поднес эту сумму тогдашнему президенту Химического Общества Н. Н. Бекетову при письме, в котором он писал, что, оставляя за собой самое драгоценное во всякой почетной награде—оказанную ею высокую честь, он просит материальный состав премии использовать еще раз для поддержки молодых исследователей в исследованиях, посвященных чистой химии. В 1900-ых годах Кучеров уже сознает большое будущее своего открытия, называя в беседах со своим тогдашним ассистентом Н. А. Кашиным стекло с осадками ртутно-ацетиленовых соединений, которыми были заставлены столы в его кабинете—„золотыми россыпями“, и говорит, что у него „сердце кровью обливается“ из-за того, что эта работа, тяжесть которой признавалась и Дм. Ив. Менделеевым, им прервана. Однако заняться ею ему мешают заведывание центральной лабораторией Министерства Финансов, лекции в Интуристе, наконец частые посещения оперы и концертов (Михаил Григорьевич был страстным любителем музыки). Впрочем, уже на склоне своих дней он все же пытается вновь вернуться к экспериментальным теоретическим исследованиям. В последней статье (опубликованной в 1909 г.) он сообщает интересные данные своих работ, которые показали, что гидратация ацетилена, а также полученного от А. Е. Фаворского изопропил-

ацетилен, может быть осуществлена не только в присутствии ртутных солей, но и при более высокой температуре (130—150°) и в присутствии Zn, Cd и Mg солей галоидоводородных кислот или уксусной кислоты.

В этих условиях, однако, реакция идет уже без образования промежуточных соединений. Отметим мимоходом, что эта работа, по-видимому, не осталась без влияния на современные нам работы Реппе, осуществившего в присутствии солей Zn и Cd присоединение к ацетилену фенолов. Кроме того, эта работа получила дальнейшее логическое развитие в современных исследованиях по парофазной гидратации ацетилена при температурах порядка 275—350° и в присутствии кислород содержащих кислот (типа фосфорной), образующих, по-видимому, с ацетиленом более легко гидролизуемые эфиры, нежели галоидо-водородные кислоты.

Помимо столь важного принципиального факта: гидратация без образования визуально отмечаемых промежуточных продуктов, Михаил Григорьевич установил, что способность солей гидратировать ацетилен стоит в известной связи с атомным весом металла. Чем выше атомный вес, тем легче идет гидратация. Он лелеет мечту о проведении гидратации ацетилена в автоклавах при более высоких температурах и давлениях, о распространении работы вслед за второй группой металлов и на соли металлов различных групп периодической системы, надеясь таким образом глубже заглянуть в природу и механизм открытого им процесса гидратации ацетиленовых углеводородов. Однако его уже стережет смерть.

13 июня 1911 г. М. Г. Кучеров скончался от паралича сердца, после обострившихся приступов грудной жабы. В его лице наша родина потеряла талантливого самородка, который несмотря на нищету и трудные условия научного развития, благодаря своей богато одаренной натуре и горячей любви к химии, самостоятельно выработался в оригинального ученого, стоящего в первых рядах мировых мастеров органического синтеза. Мы должны также добрым словом помянуть его и как доброго, искренне любившего молодежь и прогрессивно настроенного человека. Его прогрессивные воззрения послужили даже поводом к его аресту в 70-х годах и непродолжительной отсидке в Петропавловской крепости.