

УДК 543.42: 929 (091)

**В. Ю. ФЕСЕНКО**, викладач Харківського національного технічного університету сільського господарства

## **НАУКОВО-ДОСЛІДНА ДІЯЛЬНІСТЬ ПРОФЕСОРА МИКОЛИ ВАЛЯШКА У ГАЛУЗІ СПЕКТРОГРАФІЇ**

У статті розглядаються дослідження спектрів поглинання органічних сполук, якими М. Валяшко займався з 1908 року і до останніх днів свого життя. Автор робить висновок, що вони не тільки мали інноваційний характер, але, підтримані колегами і учнями вченого, сприяли створенню однієї з передових наукових шкіл спектроскопічного аналізу в світі.

**Ключові слова:** Микола Валяшко, хімія, спектри поглинання, спектроскопічний аналіз, наука, органічні сполуки.

Видатний хімік-фармацевт Микола Овксентійович Валяшко (1871–1955) за своє довге життя у науці встиг стати автором понад 90 наукових праць, статей, монографій, захистив дві дисертації на ступінь магістра фармації та доктора хімії. **Постановка проблеми**, зазначеної у назві статті, обумовлена тим, що він першим у Росії ввів у науковий обіг метод спектроскопічного дослідження органічних сполук. Залишив пособі потужну наукову школу, підготувавши 3 докторів і 93 кандидатів наук. У зв'язку з цим, особливий інтерес викликають його спектроскопічні дослідження, особливо з огляду на їх інноваційність для вітчизняної науки.

**Аналіз актуальних досліджень.** Звертаючись до історіографії питання, відзначимо, що вперше стислу характеристику цьому напрямку діяльності науковця надали його колеги В. Атрошенко і А. Луцький, які працювали над складенням його некрологів [3; 18-19]. Цієї проблематики у своїх публікаціях також торкалися такі вчені, як Д. Сало, І. Депешко, В. Черних, М. Мчедлов-Петросян [20; 26; 30 та ін.]. Всі вони відзначали неабиякий внесок М. Валяшка у розвиток спектроскопічних досліджень, проте їх роботи, що мають узагальнюючий характер, не дозволяють поетапно прослідкувати еволюцію поглядів фахівця у цій сфері, яка займала провідне місце у його науково-дослідній діяльності понад 40 років. Тому, у своїй статті автор передусім спирався безпосередньо на праці М. Валяшка, широко залучаючи архівні матеріали з фондів Національного фармацевтичного та Національного технічного університетів.

При написанні статті, **автор ставив за мету** проведення комплексного аналізу основних етапів науково-дослідної діяльності М. Валяшка у галузі спектроскопічних досліджень та його ролі у створенні окремої наукової школи, представники якої до сьогодні посідають провідні місця, як у вітчизняній, так і світовій науці.

**Виклад основного матеріалу.** Перші роки своєї наукової діяльності Микола Овксентійович присвятив фітохімічним дослідженням. Для підвищення наукової кваліфікації вчений кілька разів виїздив у відрядження закордон. Напередодні другої закордонної поїздки, яка розпочалася у 1908 році і тривала два роки, М. Валяшко вже встиг ознайомитися з методом дослідження спектрів поглинання органічних сполук Хартля-Балі. Цей спосіб дозволяв, не обмежуючись тільки сферою видимого фарбування, порівнювати між собою сполуки, що мають спектр поглинання в області ультрафіолетових променів у різних розчинниках [22, с. 3]. Вченим було зроблено близько 450 фотографічних знімків спектрів. Ще на зорі розвитку техніки вимірів спектрів, М. Валяшко зрозумів величезне їх значення не тільки для вивчення і аналізу складних сумішей і почав застосовувати дослідження спектрів з метою з'ясування хімічної будови і ідентифікації різних речовин [3, с. 542].

Це стало поштовхом до ухвалення рішення про початок дослідження конституції похідних бензолу, виходячи від структури альдегідів-фенолів. Результати даного дослідження були відбиті в статтях «Спектри поглинання й конституція похідних бензолу. Феноли-альдегіди, бензальдегід і фенол», «Нітро- і альдегідо- похідні бензолу, толуолу, фенолу та ацетокси-бензолу і р-бензо-хінону», опублікованих в 1910 році на сторінках журналу Російського фізико-хімічного товариства [1, с. 16].

Цікавлячись спектрографією науковець ознайомився зі спектрографами Цейса у Іені, облаштуванням спектрографічної лабораторії професора Г. Бейлі при університетському коледжі Лондона. У Лейпцизі, за допомогою професора Е. Шумана, він оглянув прилади створені у його лабораторії, за допомогою яких, він здійснював спектральні дослідження у крайній ультрафіолетовій області і знімки спектрів на спеціальних платівках, які практично не містили желатину [22, с. 8]. Для продовження експериментів після повернення із закордону, М. Валяшко придбав спектрограф Хільгера й інші необхідні прилади.

У 1910 році, щойно повернувшись із-за кордону, М. Валяшко організував у фармацевтичній лабораторії Харківського університету спектроскопічні дослідження органічних сполук в ультрафіолеті, чим одразу ж привернув увагу наукової громадськості не тільки Харкова. Результати подібних досліджень представляли значний інтерес як за точністю та і за оригінальністю виконання.

Роботи М. Валяшка того часу особливо цікаві тим, що він вивчав зміни спектрів різних речовин під впливом розчинників і за умови взаємодії різноманітних реагентів. Ця монументальна праця, яка охопила понад 100 різних речовин, мала велике значення передусім як величезне джерело

фактичного матеріалу для проведення подальших досліджень [3, с. 542]. До того ж, вона відкрила широкі можливості для встановлення низки цікавих закономірностей для спектрів в ультрафіолеті ароматичних та гетероциклічних сполук.

За розміром зміщення максимумів смуг, вченим була розрахована енергія водневого зв'язку, значення якої збіглося із значенням, знайденим іншими методами, що підтвердило правильність науково-дослідного шляху, обраного М. Валяшко. Також науковець розглянув характер впливу утворення водневого зв'язку всередині молекули на положення максимумів смуг поглинання [26, с. 83]. Користуючись встановленими закономірностями, М. Валяшко першим у вітчизняній хімічній науці прийшов до ряду цікавих висновків про тонку будову молекул різних сполук.

Наукові експерименти, організовані М. Валяшком, докорінно змінили всю постановку науково-дослідної роботи у фармацевтичній лабораторії університету, вивели її на якісно новий, гідний рівень. Талант вченого дозволив систематизувати складні явища, привести їх до логічної стрункості та завершеності: був покладений початок використанню спектроскопії в галузі вивчення лікарських речовин та визначення зв'язку між їх хімічною структурою та фізіологічною дією. Наприклад, досліджуючи спектри поглинання антипірину та пірамідону, Микола Овксентійович та його колеги змогли визначити, що жарознижуюча дія цих речовин пов'язана з переважанням в них таутомірних гідрозо- та діазоструктур фенілгідрозину, що знаходяться у стані резонансу [31, с. 4].

Професор М. Валяшко та його учні вели спектрографічні дослідження тонкої структури органічних сполук і вивчення бензолу та його похідних. Одним з найбільш важливих висновків перших робіт з цієї теми стала теза щодо існування двох типів похідних бензолу та відповідно двох складових молекули, що знаходяться у рівновазі, положення якої визначається відповідними умовами. Вже перші результати досліджень дозволили визначити шляхи синтезу нових хіміко-фармацевтичних препаратів. За детальністю й точністю ці роботи стали класичним зразком для подальших поколінь вчених, виконуючи роль керуючих принципів при здійсненні їх досліджень [17].

Вивчення спектрів *p*-бензохінону дало можливість з'ясувати взаємовідносини альдегідо- та нітрофенолів. У подальшому дослідження тонкої структури органічних сполук М. Валяшко та його учні проводили і на інших сполуках, причому спектрографічні дослідження пов'язувалися з дослідженням ряду інших властивостей. За допомоги М. Валяшка цей метод почали застосовувати у власній науково-дослідній діяльності

проф. Г. Коршун, проф. І. Телетов, К. Ролл, Г. Дружинін, М. Болтіна, М. Красовський та інші [21, арк. 3].

Все це безперечно свідчить, з одного боку про майстерність виконання вченим таких робіт, що отримали статус класичних завдяки обраній методиці виконання, з іншого боку вказує на надзвичайно вдалий вибір об'єктів дослідження, які самі по собі представляють великий науковий і практичний інтерес.

Протягом 1915-1916 років професор працював над літературною частиною свого дослідження щодо побудови бензольного кільця і спектрів поглинання і їх похідних [23, с. 54].

Навіть бурхливі події 1917 року, дві революції, розпад імперії, не припинили наукової діяльності вченого. В цей час у центрі його уваги, згідно науковим звітам того часу, знаходилося дослідження в ультрафіолеті спектрів поглинання ізолярних діоксibenзальдегідів та їх похідних [24, с.10].

Отже, основні праці вченого у десятих роках ХХ століття були присвячені хімії лікарських речовин і дослідженню будови ароматичних та гетероциклічних сполук методами ультрафіолетової стереоскопії. Науковець ґрунтовно вивчав вплив розчинників на спектр розчиненої речовини [12, с.116]. Створена ним школа спектрографістів вважалася однією з кращих у світі, її дослідження найбільш повно систематизували досягнення вивчення спектрів поглинання в ультрафіолеті різноманітних хімічних сполук та вказали найбільш перспективні напрямки їх продовження.

Логічним результатом плідної науково-дослідної праці, яка відбувалася далеко не за самих сприятливих обставин, став захист 22 вересня 1919 року дисертації «Спектри поглинання та конституція похідних бензолу» і, як наслідок, підтвердження наукового ступеня доктора хімії, який М. Валяшко отримав незадовго до цього від фізико-математичного факультету Харківського університету [21, арк. 2].

Наступного року побачила світ перша монографія науковця «Развитие воззрений на внутреннее строение бензольного кольца», яка була закінчена ще наприкінці серпня 1917 року, але через нестабільну суспільно-політичну ситуацію, деякий час не друкувалася [24, с. 10]. В цій роботі автор, беручи за основу теоретичні уявлення про бензольне кільце як динамічну систему, демонструє механізм взаємного впливу функціональних груп і бензольного кільця у дусі ідей Бутлерова – Марковнікова, які розглядали хімічну сполуку не як щось мертве, нерухоме, а як те, що постійно знаходиться у русі, завдяки руху у її найдрібніших частинках [18, с. 291].

Перша половина 1920-х рр. виявилася не надто плідною у контексті науково-дослідної діяльності. Микола Овксентійович був змушений здебільшого займатися різною організаційною роботою. Більш сприятливі

умови для поновлення наукових розвідок склалися ближче до середини десятиліття. Протягом 1924-1925 рр. увага науковця була зосереджена на вивченні наступних проблем: дослідження спектрів поглинання і конституції ароматичних речовин, що використовуються у якості лікарських препаратів; дослідження листів беладони та українських зразків сирої карболки і креоліну; способи отримання касторового масла тощо [25, с. 7].

З 1925 р. спектрографічні дослідження було поновлено в лабораторії органічної хімії Харківського технологічного інституту, яка була обладнана новою апаратурою [21, арк. 3]. Завдяки цьому, у 1926 році, при вивченні трьох заміщених бензолу, професором було суттєво розширено попередні уявлення про актуальну кон'югацію та про розтин молекул на кон'юговані системи, які здатні переходити одна в одну [8, с. 58].

На початку 1930-х років основна дослідницька діяльність професора розгорталася у рамках органічного відділення науково-дослідного інституту хімії. Протягом 1930-1932 рр. ним було виконано низку спектрографічних досліджень у галузі ароматичних речовин [13, арк. 5; 14, арк. 2]. Отримані результати мали велике значення для розвитку цілої низки органічних виробництв, як то анілофарбна промисловість (вивчення залежності кольору від структури органічних речовин), фармацевтичної промисловості тощо.

Сформульовані у 1933-1934 рр. теорії квантово-механічного резонансу Паулінга і мезомерії Інгольда, підвели теоретичну базу під попередні експериментальні дослідження М. Валяшка у галузі спектрометрії. Це дозволило перейти до нових досліджень у сфері вивчення спектрів і структур, що підтвердило і розширило попередні висновки отримані науковцем стосовно інтермолекулярних перегрупвань та розподілу валентних сил [8, с. 58].

Протягом 1935 року М. Валяшко займався дослідженням будови фенолів та встановленням різних засобів очищення резорцину [15, арк. 2].

У передвоєнні роки, у стінах Інституту хімії, дослідник спільно с аспірантами В. Лаврушиним та М. Щербаком, продовжував працювати над вивченням тонкої структури органічних сполук за допомогою спектрографії [29, с. 166]. Зокрема у центрі уваги науковців опинилося дослідження дифенілметану і його оксипохідних, як першопочаткової основи трифенілметанових барвників. Експериментальним шляхом було встановлено явище мезомерії (резонансу) і своєрідного впливу гідроксильних груп в залежності від їх становища у органічній сполуці. У подальшому, ця проблематика отримала розвиток у наукових розвідках В. Лаврушина [28, с. 80].

В результаті проведення експериментів спільно з В. Близнюковим вдалося встановити існування феніл-гідразину у вигляді двох структур –

гідроазо- та діазо-структури, що знаходяться у стані мезомерії, особливості якого незадовго до цього були виявлені завдяки співпраці з В. Лаврушиним [16, с. 61]. Подібні структури були встановлені за спектрами і у антипіріна та пірамідона. Вчені довели, що цінні жарознижуючі та безпечні їх властивості зумовлені саме наявністю феніл-гідразінового комплексу при зниженні його отруйності.

Доцільність та актуальність досліджень ініційованих вченим відзначалася і на республіканському рівні. Так, при підбитті підсумків науково-дослідної діяльності фармацевтів за 1937 рік, на сторінках Фармацевтичного журналу, відзначалося дуже багато недоліків, що мали місце у різних регіонах, і лише робота Харківського фармацевтичного інституту, зокрема професорів М. Валяшка, М. Красовського, П. Коршуна отримала схвальні відгуки [27, с.166].

Наприкінці 1930-х років лабораторія отримала нову апаратуру, що дозволило проводити кількісні дослідження спектрів поглинання. З огляду на це, у 1940 році Микола Овксентійович разом зі своїми учнями Ю. Розумом та А. Луцьким, перевіряв правильність висновків отриманих під час здійснення попередніх досліджень за допомогою ацетофенона та його похідних [7, с. 6]. Нові дослідження повністю підтвердили результати тих, що були отримані раніше.

Війна негативним чином позначилася на стані лабораторії органічної хімії. Сама лабораторія, а разом з нею спектрографічна установка та всі матеріали для робіт були спалені нацистами під час тимчасової окупації Харківщини. Частково втраченими виявилися і самі роботи. Проте, незважаючи на такі надзвичайно несприятливі умови, робота лабораторії все ж доволі швидко була налагоджена і після повернення з евакуації, Микола Овксентійович поновив свою науково-дослідну діяльність у стінах Харківського хіміко-технологічного інституту.

У 1946 році спільно з Т. Марченко було вивчено вплив розчинників на спектр поглинання алкалоїду стрихніну [7, с. 14]. Це дозволило встановити, що більше за все спектр поглинання стрихніну змінюється у розчині хлороформу, а найменше – у алкоголі та воді.

У 1949 році ветеран фармацевтичної науки завершив спільну наукову роботу з аспірантом Ф. Чешко зі спектрографічного дослідження двоокису сірки, сіркової метан і бензол сульфонових кислот і їх похідних, як вихідних речовин для синтезу стрептоциду [2, арк. 64].

В останні роки свого життя видатний вчений, незважаючи на тяжку хворобу серцево-судинної системи, продовжував плідно працювати над дослідженням спектрів поглинання і структурою похідних бензолу. За

результатами досліджень було опубліковано кілька статей, деякі вже після смерті автора [4-6; 9-11].

**Висновки і перспективи подальших досліджень.** Дослідження спектрів поглинання органічних сполук, яке видатний вчений разом з учнями здійснював з 1908 року, повністю підтвердили і конкретизували тезу О.М. Бутлерова про те, що молекули органічних речовин, маючи якісно визначену хімічну побудову, в той же час не є нерухомими утвореннями. Вони динамічні і здатні переходити з однієї форми в іншу під впливом взаємодії із зовнішнім середовищем.

Наукова школа, створена М. Валяшко, за систематичністю і докладністю досліджень УФ-спектрів органічних сполук справедливо вважається однією з кращих у світі. Науковий доробок Миколи Овксентійовича Валяшка є надзвичайно цінним для подальших поколінь дослідників. На його основі сформувався ряд шкіл та напрямків фармацевтичної науки, що існують та приносять свої науково-практичні результати до сьогодні, ґрунтовна оцінка яких, вимагає подальшої дослідницької роботи.

**Список літератури.** 1. *Аржанов Н.П.* Куянск – Харьков, аптека – лаборатория, фармация – химия: вертикали судьбы провинциала (по страницам автобиографии Н.А. Валяшко) / Н.П. Аржанов // Провизор. – 2001. - № 8. – С. 14-17. 2. *Архів* Національного фармацевтичного університету. – Спр. 120. Личное дело Валяшко Николая Авксентиевича. 3. *Атрошенко В.И.* Н.А. Валяшко. [Некролог] / В.И. Атрошенко, Б.Н. Тютюнников // Украинский химический журнал. – 1955. – Т. 21. – Вып. 4. – С. 541 – 543. 4. *Валяшко Н.* Из истории общества физико-химических наук в Харькове / Н. Валяшко // Труды Харьковского отделения Всесоюзного химического общества имени Д.И. Менделеева. – 1958. – Т. 1. – С. 9. 5. *Валяшко Н.* К истории химического общества имени Д. И. Менделеева / Н. Валяшко // Труды Харьковского отделения Всесоюзного химического общества имени Д.И. Менделеева. – 1958. – Т. 1. – С. 11-13. 6. *Валяшко Н.* Спектр поглощения производных бензола. Спектрографическое исследование п-амино-бензолсульфоновой кислоты и ее производных / Н. Валяшко, Н. Ромазанович // Журнал общей химии. – 1956. – Т. 26. – Вып. 9. – С. 2509–2516. 7. *Валяшко Н.* Спектрографические исследования тонких структур органических соединений в лаборатории органической химии ХХТИ им. С. М. Кирова за 30 лет / Н. Валяшко // Труды ХХТИ. – 1949. – Вып. 7. – С. 3-16. 8. *Валяшко Н.* Спектры поглощения в ультрафиолете и тонкие структуры производных бензола. 1910-1940 / Н. Валяшко // Труды ХХТИ. – 1941. – Вып. 3. – С. 36-60. 9. *Валяшко Н.* Спектры поглощения и строение производных бензола. N-Диметиламинобензолсульфоновая кислота и ее метиловый эфир / Н. Валяшко, Н. Ромазанович, Ф. Чешко // Журнал общей химии. – 1956. – Т. 26. – Вып. 9. – С. 2516–2524. 10. *Валяшко Н.* Спектры поглощения и тонкое строение производных бензола. Сообщ. 18. 3,4-диоксиацетофенон и его метиловые эфиры / Н. А. Валяшко, Н.Н. Валяшко // Журнал общей химии. – 1956. – Т. 26. – Вып. 1. – С. 146–153. 11. *Валяшко Н.* Спектры поглощения и тонкое строение производных бензола. Сообщ. 19. 2,5-диоксиацетофенон и его метиловые спирты / Н.А. Валяшко, Н.Н. Валяшко // Журнал общей химии. – 1956. – Т. 26. – Вып. 2. – С. 294–304. 12. *Валяшко* Микола Авксентійович // Українська Радянська Енциклопедія. – К., 1978. – Т. 2. – С. 116. 13. *Державний архів* Харківської області (Держархів Харківської області), Ф.Р-2792, оп. 10, спр. 2. 14. *Держархів* Харківської області, ф. Р-2792, оп. 10, спр. 16. 16. *Из истории* Харьковского химико-технологического института им. С.М. Кирова // Труды ХХТИ. –

1939. – Вып. 2. – С. 5 – 17. **17.** *Історія* Національного фармацевтичного університету: люди, події, факти. – Х. : Золоті сторінки, 2005. **18.** *Луцкий А.* Памяти профессора Н.А. Валяшко (1871 - 1955) / А. Луцкий, В. Атрошенко // Журнал общей химии. – 1956. – Т. XXVI. – Вып. 2. – С. 288 – 294. **19.** *Луцкий А.* Памяти профессора Н.А. Валяшко (1871 - 1955) / А. Луцкий, В. Атрошенко // Труды ХПИ. – 1956. – Т. 8. – Вып. 3. – С. 225 – 232. **20.** *Мчедлов-Петросян Н.О.* Химия в Харьковском университете / Н.О. Мчедлов-Петросян // Universitates. – 2004. - № 4. – С. 22 – 38. **21.** *Музей історії фармації України.* – Ф. 1. Валяшко М. О. – Спр. 1. Отчет о заграничной командировке с 1 мая 1908 г. по 15 августа 1910 г. приват-доцента химии Н. А. Валяшко. – Харьков, 1912. – 8 с. **22.** *Отчет* о состоянии и деятельности Харьковского университета за 1915 г. – Харьков: Типография Зильберберга, 1916. – 172 с. **23.** *Отчет* о состоянии и деятельности Харьковского университета за 1917-1918 гг. – Харьков: Типография Зильберберга, 1919. – 144 с. **24.** *Протокол* заседания научно-исследовательской кафедры фармацевтической химии совместно с членами Всеукраинского совещания по фармобразованию от 9 мая 1926 года // Химико-фармацевтический вестник УССР. – 1926. – № 7-8. – С. 6 – 10. **25.** *Сало Д.П.* Пам'яті М.А. Валяшка / Д.П. Сало, І.Т. Дешешко // Фармацевтичний журнал. – 1971. - № 6. – С. 82 – 84. **26.** *Фіалков Я.* Про науково-дослідну роботу українських фармацевтичних навчальних інститутів / Я. Фіалков, Л. Бабіч // Фармацевтичний журнал. – 1937. - № 3. – С. 165 – 168. **27.** *Химическому факультету 110 лет.*– Х.: ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2004.–91 с. **28.** *Хотинский Е.* Органическая химия в Харьковском университете до Великой Октябрьской социалистической революции / Е. Хотинский, Б. Красовицкий // Украинский химический журнал. – 1954. – Т. XX. – Вып. 2. – С. 157 – 168. **29.** *Черных В.П.* Валяшко Н.А. – гражданин, ученый, педагог / В.П. Черных, Е.А. Подольская, Н.Н. Савченко // Фармация. – 1992. – Т. 51. – № 1. – С. 76 – 78. **30.** *Черных В. П.* Дело всей жизни. Н. А. Валяшко – гражданин, ученый, педагог / В.П. Черных, Е.А. Подольская, Н.Н. Савченко // Фармацевтический журнал. – 1991. - № 4. – С. 3 – 5.

*Надійшла до редакції 05.01.2013 р.*

УДК 543.42: 929 (091)

**Науково-дослідна діяльність професора Миколи Валяшка у галузі спектрографії / В. Ю. Фесенко** // Вісник НТУ «ХП». Серія: Історія науки і техніки. – Х. : НТУ «ХП», 2013. – № 48 (1021). – С. 181–189. – Бібліогр.: 30 назв.

В статье рассматриваются исследования спектров поглощения органических соединений, которыми Н. Валяшко занимался, начиная с 1908 года и до последних дней жизни. Автор приходит к выводу, что они не только имели инновационный характер, но, поддержанные коллегами и учениками ученого, способствовали созданию одной из передовых научных школ спектроскопического анализа в мире.

**Ключевые слова:** Николай Валяшко, химия, спектры поглощения, спектроскопический анализ, наука, органические соединения.

The article deals with the study of the absorption spectra of organic compounds, which N. Valyashko worked, from 1908 to the last days of life. The author comes to the conclusion that they not only have innovative, but, supported by colleagues of the scientist, helped create one of the leading schools of spectrographic analysis in the world.

**Keywords:** Nicholas Valyashko, chemistry, absorption, spectrographic analysis, science, organic connections.