

## ЛАМПЕКА

**Ярослав Дмитрович** –  
доктор хімічних наук, професор,  
провідний науковий співробітник  
Інституту фізичної хімії  
ім. Л.В. Писаржевського  
НАН України



Академік НАН України  
Костянтин Борисович  
Яцимирський (1916–2005)

## СЕРЦЕ, ВІДДАНЕ ХІМІЇ

### До 100-річчя від дня народження академіка НАН України К.Б. Яцимирського

*4 квітня 2016 р. виповнюється сто років від дня народження видатного вченого в галузі фізико-неорганічної, координаційної, аналітичної і біо-неорганічної хімії академіка НАН України Костянтина Борисовича Яцимирського.*

Костянтин Борисович Яцимирський народився 4 квітня 1916 р. в родині сільського вчителя в с. Пологи Теплицького району Вінницької області. Після закінчення 7-річної школи він навчався у Черкаському лісному технікумі, потім два роки працював техніком-лісоводом у кишлаку Аман-Кутан Самаркандської області Узбекистану. Слід зазначити, що вже на цьому ранньому етапі життя, навіть у такій, здавалося б, цілком технічній роботі він проявив творчий підхід, наслідком чого стала поява його першої наукової публікації під назвою «Орехи Аман-Кутана».

Прагнення до наукової діяльності привело до того, що в 1936 р. Костянтин Борисович вступає на хімічний факультет Середньоазійського державного університету (м. Ташкент). Предметом його дипломної роботи, виконаної під керівництвом професора М.І. Усановича на кафедрі фізичної хімії і захищеної в червні 1941 р., було дослідження кислотно-основних взаємодій в апротонних розчинниках. Про високий рівень цієї студентської роботи і глибину проведених досліджень свідчить той факт, що всього через три місяці К.Б. Яцимирський успішно захистив кандидатську дисертацію з цієї ж тематики.

У воєнні роки Костянтин Борисович викладав військово-хімічну справу в Подольському піхотному училищі. Його успішну роботу з підготовки офіцерських кадрів було відзначено орденом «Знак Пошани» (1944).

Після закінчення війни і до 1961 р. наукова і педагогічна діяльність К.Б. Яцимирського була пов'язана з Івановським хіміко-технологічним інститутом, де він пройшов шлях від асистента до заступника директора. Ще на початку своєї наукової кар'єри в цьому Інституті Костянтин Борисович з іні-

ціативи та за підтримки члена-кореспондента АН СРСР А.Ф. Капустинського виконав великий цикл робіт у новій тоді галузі фізико-неорганічної хімії — термохімії координаційних сполук. У ті часи вирішення низки термодинамічних питань, пов'язаних з координаційними сполуками, лімітувалося відсутністю даних стосовно енергій їхніх кристалічних ґраток. К.Б. Яцимирський запропонував ряд оригінальних підходів для визначення цих параметрів. Отримані з їх використання значення енергій він застосував для розрахунку радіусів комплексних іонів, ґрунтуючись на раніше запропонованому А.Ф. Капустинським рівнянні. Тепер ці радіуси мають назву «термохімічні радіуси Капустинського — Яцимирського» і стали класичними у світовій фізичній і неорганічній хімії нарівні з іонними радіусами за Гольдшмідтом, Полінгом або Шенноном. Отримані результати К.Б. Яцимирський узагальнив у докторській дисертації «*Термохимия комплексных соединений*», яку захистив у 1948 р., і в однойменній монографії, опублікованій у 1951 р. Оскільки це було перше у світовій літературі фундаментальне узагальнення в галузі термохімії координаційних сполук, у 1956 р. монографію було видано німецькою мовою.

Запропоновані підходи дозволили К.Б. Яцимирському визначити також енергію утворення комплексних іонів у газоподібному стані. Проведений термодинамічний аналіз широкого набору координаційних сполук дав йому змогу ранжирувати як катіони, так і аніони за їхньою схильністю до утворення ковалентних зв'язків і на цій основі запропонувати в 1950 р. оригінальну класифікацію іонів металів і лігандів, яка більш ніж на 10 років випередила класичну концепцію «жорстких» та «м'яких» кислот і основ Пірсона (1963 р.).

Подальшим розвитком наукових досліджень у галузі термодинаміки координаційних сполук були розпочаті на початку 50-х років минулого століття роботи К.Б. Яцимирського з визначення констант стійкості (нестійкості) комплексів металів у розчинах. Це дозволило йому, використовуючи термохімічні (зокрема,



З учителем, професором М.І. Усановичем. Ташкент. 1940 р.

калориметричні) дані, вперше отримати повні термодинамічні характеристики процесів комплексоутворення. Для досягнення поставленої мети К.Б. Яцимирський з учнями розробили нові і розвинули вже наявні експериментальні та розрахункові методи визначення констант стійкості. Зокрема, в 1956 р. Костянтин Борисович запропонував оригінальний метод визначення констант стійкості при ступінчастому комплексоутворенні, який увійшов до наукової практики під назвою «метод Яцимирського». Пізніше, у 1962 р., за участю Л.І. Бударіна цей метод було модифіковано з використанням простішого набору допоміжних функцій («метод Яцимирського — Бударіна»). Підсумком проведених у цій галузі досліджень стала монографія К.Б. Яцимирського і В.П. Васильєва «*Константы нестойкости комплексных соединений*», яка вийшла друком у видавництві АН УРСР у 1959 р., а вже наступного року її було перевидано англійською і китайською мовами.

У 1950-х роках, крім дослідження термодинамічних аспектів хімії координаційних сполук, увагу Костянтина Борисовича привертає малодосліджена на той час галузь неорганічної хімії — кінетика і механізм реакцій за участю металокомплексів. Особливий інтерес у нього викликали реакції, в яких іони металів або їх комплекси поводяться як катализатори. На основі детального аналізу перебігу таких процесів К.Б. Яцимирський у 1955 р. знаходить



З дружиною Лідією Овсївною та синами Віталієм і Анатолієм. 1946 р.

несподіваний аспект їх практичного використання, а саме, застосування гомогенно-каталітичних реакцій для вимірювання надзвичайно малих концентрацій речовин. За результатами проведених досліджень він сформулював основні засади кінетичних методів аналізу, розробив їх основні варіанти і визначив межі використання. Ці роботи К.Б. Яцимирський розпочав ще в Іваново, спільно з учнями, а пізніше продовжив у Києві. Було запропоновано практичні методики визначення мікроконцентрації благородних і рідкісних металів у різноманітних промислових і природних зразках. Особливого значення кінетичні методи аналізу набули під час розроблення неруйнівних методів контролю герметичності найрізноманітніших об'єктів, у тому числі космічних апаратів. Узагальненням досліджень у цій галузі стала монографія «*Кинетические методы анализа*» (1963) — перша у світовій літературі праця, присвячена використанню змін швидкостей хімічних реакцій для кількісного аналізу. Про важливість і цінність цієї праці свідчить той факт, що її було перевидано у 1967 р., а згодом опубліковано польською, англійською та угорською мовами.

У 1961 р. К.Б. Яцимирського було обрано членом-кореспондентом АН УРСР, а в 1964 р. — дійсним членом АН УРСР. У 1962 р. Костянтин Борисович переїжджає до Києва, де очолює відділ хімії комплексних сполук Інституту загальної та неорганічної хімії АН

УРСР. Після 1969 р. його подальша наукова діяльність уже нерозривно пов'язана з Інститутом фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського АН УРСР, у якому він працював на посадах директора Інституту (1969–1982), завідувача відділу (1969–1987), радника дирекції Інституту (1987–2005).

У 1960-х роках паралельно з розвитком кінетичних методів аналізу К.Б. Яцимирський вивчає кінетику і механізми окисно-відновних гомогенно-каталітичних реакцій за участю координативних сполук. Для пояснення особливостей перебігу цих процесів він ввів поняття «активаторів» — молекул або іонів, що сприяють оптимальній взаємній орієнтації частинок, між якими відбувається перенос електрона, — і запропонував їх класифікацію. За ці роботи в 1970 р. К.Б. Яцимирському було присуджено премію ім. Л.В. Писаржевського АН УРСР.

Розв'язання складних кінетичних задач і розрахунок багатоконпонентних рівноваг потребували принципово нових математичних підходів. К.Б. Яцимирський уперше показав можливість використання методу графів для вирішення багатьох завдань фізико-неорганічної хімії. Цьому питанню було присвячено брошуру «*Применение метода графов в химии*» (1971).

На початку 1970-х років за ініціативою К.Б. Яцимирського розпочалися дослідження коливальних хімічних реакцій — процесів, у яких спостерігаються складні нелінійні просторово-часові зміни реагентів. Так, у цих системах було відкрито принципово нові явища, такі як коливання знаку сигналу хімічної поляризації ядер реагентів, вторинний каталіз, а також нові класи регулярних і хаотичних коливальних реакцій. Мабуть, одним з найцікавіших було відкриття автокаталітичних систем за участю макроциклічних комплексів міді і нікелю, так званих систем Яцимирського, в яких металокомплекс є одночасно і каталізатором, і субстратом коливальної реакції. Показано, що невеликі добавки в такі системи іонів інших металів переключають періодичний режим коливальної реакції на хаотичний і навпаки, що стало основою для створення нових методів визначення ультрамікроконцентрацій елементів.

Середина минулого століття була періодом широкої експансії фізичних (зокрема, спектральних) методів для дослідження різноманітних аспектів будови і властивостей хімічних сполук. Костянтин Борисович з його гострим відчуттям усього нового в хімії не міг залишитися осторонь цього процесу. В 1960-ті роки під його керівництвом розпочався великий цикл робіт з вивчення електронної будови координаційних сполук, для чого було використано широкий арсенал фізичних методів — ІЧ, електронна, рентгеноелектронна, гамма-резонансна спектроскопія, спектри комбінаційного розсіяння, ядерний магнітний та електронний парамагнітний резонанс. Головною метою цих досліджень було встановлення взаємозв'язків між спектральними характеристиками комплексів та їхньою електронною будовою і топологією координаційних поліедрів. За результатами проведених досліджень було показано, що енергія утворення комплексних іонів визначається типом хімічного зв'язку, потенціалами іонізації лігандів і центрального атома. Продемонстровано, що спектральні характеристики координаційних сполук дають можливість встановити природу донорних атомів, що беруть участь у координації, охарактеризувати їх донорно-акцепторні властивості і взаємний вплив у координаційній сфері. К.Б. Яцимирський запропонував метод обчислення кулонівських інтегралів та ефективних зарядів атомів металів у комплексах на основі спектральних даних, а також визначення енергії стабілізації полем лігандів у термінах методу молекулярних орбіталей.

Особлива увага в цей період приділялася дослідженню електронних спектрів поглинання комплексів лантанодів. На основі вивчення спектральних характеристик координаційних сполук лантанодів з різними класами лігандів було розроблено загальну спектральну методику дослідження сполук цього типу в розчинах, що охоплювала визначення їх складу і констант стійкості, розрахунок спектрів поглинання комплексів за різних співвідношень метал/ліганд, аналіз нефелоксетичного ефекту і встановлення на його основі середніх довжин



Під час церемонії присудження звання доктора *honoris causa* Вроцлавського університету. Вроцлав. 1972 р.

координаційних зв'язків, визначення симетрії хромофорів.

К.Б. Яцимирський з колегами на основі дослідження електронних і ІЧ-спектрів та спектрів комбінаційного розсіяння встановили склад, будову та параметри хімічних зв'язків координаційних сполук не лише в розчинах, а й у розплавах. Результати цих досліджень узагальнено в монографії «Спектроскопія расплавленных солей» (1977). У 1976 р. за цикл робіт «Спектри і будова координаційних сполук» К.Б. Яцимирського разом з Н.К. Давиденко та С.В. Волковим було удостоєно премії ім. Л.О. Чугаєва АН СРСР.

Спектральні характеристики координаційних сполук К.Б. Яцимирський використав як параметри для розрахунку розподілу елек-



Лекція з хімічного зв'язку в Київському університеті. 1976 р.

тронної густини в комплексах і встановлення характеру взаємодії метал—ліганд і ліганд—ліганд у координаційній сфері металу. Він запропонував квантово-хімічне обґрунтування взаємного впливу лігандів у координаційній сфері металу і показав, що високі донорні властивості певного ліганду послаблюють міцність зв'язування з металом іншого ліганду, який перебуває на одній осі з першим, тоді як сильні акцепторні характеристики посилюють цей зв'язок (*транс*-вплив). Водночас такі ефекти є менш суттєвими для лігандів, що перебувають у *цис*-положеннях, унаслідок меншої кількості спільних орбіталей. Ці особливості взаємного впливу лігандів К.Б. Яцимирський успішно використав для інтерпретації кінетичних особливостей реакцій за участю координаційних сполук. Зокрема, немонотонну зміну енергії активації реакцій заміщення лігандів в однотипних комплексах перехідних металів було пояснено аналогічною зміною суми ефектів антизв'язування і показано, що  $\pi$ -зв'язування полегшує перебіг реакцій заміщення лігандів за дисоціативним механізмом.

Особливо важливу роль, на думку Костянтина Борисовича, ефекти взаємного впливу лігандів відіграють у комплексах зі специфічним класом сполук — макроциклічними лігандами. Дослідження в цьому напрямі розпочалися з його ініціативи в середині 1970-х років і охоплювали як кисневмісні макроцикли (краун-ефіри), так і азот- і сірковмісні сполуки.

К.Б. Яцимирський зі співробітниками отримали спектральні характеристики, встановили термодинамічні параметри утворення в розчинах і в газовій фазі великої кількості комплексів лужних, лужноземельних металів і лантанодів з краун-ефірами та фосфорилвмісними макроциклами. На підставі отриманих даних знайдено нові ліганди, здатні селективно зв'язувати певні іони металів, і розроблено процеси вилучення з розчинів іонів благородних металів з використанням макроциклів, закріплених на полімерних носіях.

Іншим напрямом хімії макроциклічних комплексів, який цікавив Костянтина Борисовича, було дослідження властивостей і реакційної здатності комплексів перехідних металів із синтетичними поліаза- і політіамакроциклами, які є структурними і функціональними моделями активних центрів металоферментів і переносників електронів (порфіринів, коринів, хлорофілу, мідних «блакитних» білків). Одержані значення окисно-відновних потенціалів іонів металів у макроциклічному оточенні, систематичне вивчення електронних властивостей цих комплексів дозволили зробити висновок про термодинамічну стабілізацію нетрадиційних ступенів окиснення низки іонів металів у таких системах ( $\text{Ni}^{\text{III}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ag}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pt}^{\text{III}}$ ,  $\text{Pd}^{\text{III}}$ ,  $\text{Hg}^{\text{III}}$  та ін.). Ця особливість відкриває можливість для прояву макроциклічними комплексами каталітичних властивостей у різноманітних окисно-відновних реакціях, зокрема окиснення киснем повітря аскорбінової кислоти, фенолів, глутатіону, спиртів, як у стаціонарному, так і коливальному режимах. К.Б. Яцимирський зі співробітниками детально дослідили вплив будови макроцикла на термодинамічні параметри реакцій комплексоутворення іонів металів з макроциклічними лігандами, а також кінетичні характеристики реакцій за участю макроциклічних комплексів. На основі власних і літературних даних К.Б. Яцимирський провів аналіз природи хелатного, поліхелатного і макроциклічного ефектів і вперше показав вплив енергії просторової організації донорних атомів і сольватації на термодинамічні характеристики комплексів іонів перехідних металів з

полідентатними лігандами відкритоланцюгової і макроциклічної будови. Отримані результати в галузі синтезу і досліджень фізико-хімічних властивостей макроциклічних комплексів узагальнено в монографіях «*Физикохимия комплексов металлов с макроциклическими лигандами*» (1985) та «*Синтез макроциклических соединений*» (1987). За цикл робіт «Макрогетероциклічні сполуки: синтез, структура, властивості» К.Б. Яцимирському у складі колективу авторів у 1991 р. було присуджено Державну премію УРСР в галузі науки і техніки.

У 1970-ті роки К.Б. Яцимирський започаткував дослідження в галузі біонеорганічної хімії — дисципліни, яка виникла на стику фізико-неорганічної і координаційної хімії, біохімії, молекулярної біології і медицини. Предмет цієї науки і об'єкти дослідження він сформулював у першій вітчизняній монографії «*Введение в бионеорганическую химию*» (1976). Згодом її було перекладено німецькою мовою (1980). Під керівництвом Костянтина Борисовича активно вивчалися роль і функції іонів металів у біологічних системах, досліджувалися особливості взаємодії з ними різноманітних біомолекул (амінокислот, олігопептидів, нуклеотидів, вітамінів, коферментів, нейропептидів). Для встановлення констант стійкості і будови координаційної сфери комплексів з такими специфічними об'єктами було розроблено спеціальні експериментальні методики (мікропотенціометричне титрування, мас-спектрометрія у варіанті бомбардування швидкими атомами тощо). У результаті проведених досліджень встановлено місця зв'язування іонів перехідних металів низкою олігопептидів, будову і стійкість змішанолігандних комплексів з амінокислотами і нуклеотидами, синтезовано і вивчено ряд комплексів платини і паладію з протипухлинними властивостями.

Велику увагу К.Б. Яцимирський приділяв питанням біоміметичної хімії, тобто створенню і дослідженню низькомолекулярних функціональних моделей природних біооб'єктів (металоферментів, переносників електронів, іонофорів). Зокрема, було детально досліджено металокомплекси, що оборотно зв'язують мо-



К.Б. Яцимирський разом з класиками неорганічної хімії професорами Ф. Басоло (США) та Я. Б'єррумом (Данія). Прага. 1978 р.

лекулярний кисень, коливальні хімічні реакції як моделі періодичних біохімічних процесів, перенос іонів лужних металів через рідкі мембрани за допомогою краун-ефірів, що моделює процес транспорту біметалів через клітинні мембрани проти градієнта концентрації в живих системах, та реакції окиснення біосубстратів низькомолекулярними модельними сполуками. Дослідження каталітичних властивостей комплексів, закріплених на носіях, дало змогу створити індикаторні смужки «Глюкозан» для експресного методу визначення глюкози в крові при діагностуванні і лікуванні діабету. Отримані результати з використання комплексів металів у лікарській практиці узагальнено в колективній монографії «*Координационные соединения металлов в медицине*» (1986).

Отже, можна констатувати, що крізь усю наукову діяльність К.Б. Яцимирського червоною ниткою проходить застосування положень фізичної хімії до актуальних проблем неорганічної, аналітичної та біологічної хімії, широке залучення фізичних і фізико-хімічних методів дослідження процесів за участю координаційних та природних сполук. Разом із численними учнями він сформулював основні положення і завдання фізико-неорганічної хімії і біонеорганічної хімії, багато зробив для становлення цих наук.

Характерними рисами Костянтина Борисовича були вміння вловлювати найбільш прогресивні тенденції в хімічній науці, постійний пошук нових перспективних і нетрадиційних галузей досліджень, нестандартний підхід до вирішення поставлених завдань, глибина ерудиції і рідкісна природна інтуїція. Його перу належить понад 1000 наукових праць, у тому числі більш як 20 монографій і підручників, які ввійшли до золотого фонду світової хімічної науки. Широке визнання здобула заснована К.Б. Яцимирським вітчизняна школа з фізико-неорганічної хімії, серед його учнів понад 80 докторів і кандидатів наук.

Протягом усього свого життя К.Б. Яцимирський поєднував плідну наукову діяльність з педагогічною роботою. Він є автором трьох оригінальних лекційних курсів для студентів. Першим з них був курс «Фізико-хімічні методи аналізу», який він читав студентам Івановського хіміко-технологічного інституту. Пізніше, на хімічному факультеті Київського державного університету ім. Т.Г. Шевченка, професор якого Костянтин Борисович був упродовж 1962–1981 рр., великий успіх у студентів мав курс, присвячений природі хімічного зв'язку. Крім того, як професор Київської філії Московського фізико-технічного інституту (1982–1992), він читав курс «Біонеорганічна хімія» для студентів, які спеціалізувалися в галузі біофізики мембран і біонеорганічної хімії. Його лекції завжди були цікавими, вирізнялися глибиною, ясністю і чіткістю викладення. Він є співавтором підручників «Фізико-хімічні методи аналізу: практичне керівництво» (1964, 1971) та «Хімічний зв'язок» (1993). Завдяки високому науковому рівню, вдало поєднаному з простотою викладення, на цих підручниках зросло вже не одне покоління студентів.

К.Б. Яцимирському були притаманні також визначні організаторські здібності, багато сил і енергії він віддавав науково-організаційній роботі. Крім уже згаданих адміністративних посад він як академік-секретар керував роботою Відділення хімії і хімічної технології АН УРСР (1963–1978), був заступником голови

Наукової ради АН СРСР з неорганічної хімії і керівником Секції біонеорганічної хімії в цій раді, головним координатором робіт у галузі біонеорганічної хімії, які проводилися в країнах Східної Європи (СРСР, Болгарія, НДР, Польща, Румунія, Чехословаччина). Протягом багатьох років він був також членом Експертної ради з хімічних наук Вищої атестаційної комісії при Раді Міністрів СРСР, членом Комітету з державних премій УРСР в галузі науки і техніки.

Великого значення К.Б. Яцимирський надавав редакційно-видавничій діяльності. Він був організатором і відповідальним редактором журналу «*Известия вузов. Химия и химическая технология*» (1958–1962), з часу заснування і впродовж більш ніж 30 років був членом редколегії «*Журнала неорганической химии*» (1956–1989), організатором, головним редактором (1965–1988) і членом редколегії (1989–2005) журналу «*Теоретическая и экспериментальная химия*», співредактором (1984–1993) і членом редколегії (1993–2005) журналу *Journal of Coordination Chemistry*.

Видатні здобутки К.Б. Яцимирського в галузі фізико-неорганічної, аналітичної і біонеорганічної хімії відзначено численними урядовими нагородами – орденом «Знак Пошани», двома орденами Трудового Червоного Прапора, орденом Жовтневої революції, багатьма медалями, званням «Заслужений діяч науки і техніки». Його удостоєно Золотої медалі ім. Я. Гейровського Чехословацької АН, обрано почесним доктором (*honoris causa*) Вроцлавського університету, почесним членом Польського хімічного товариства, членом-кореспондентом Accademia Peloritana dei Pericolanti (Месіна, Італія), заслуженим професором Міжнародного наукового фонду Джорджа Сороса.

Усе своє життя Костянтин Борисович Яцимирський присвятив науці, здобуттю нових знань, розробленню ефективних підходів до вирішення актуальних теоретичних і прикладних завдань хімії. Його багатогранна діяльність була і залишається для всіх, хто його знав, прикладом самовідданого служіння науці.