Интервью с А. Е. Шиловым

В. Ю. Кукушкин
Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет

А.Е. Шилов родился в 1930 г. в Иванове. В 1947 г. он окончил среднюю школу №30 в Иванове, получив серебряную медаль. Отец, Шилов Евгений Алексеевич, был профессором Ивановского химико-технологического института. Он был избран членом-корреспондентом Академии наук Украины и в 1947 г. вместе с семьей приехал в Киев. А.Е. Шилов в 1947 г. поступил на химический факультет Киевского государственного университета, который закончил в 1952 г., получив диплом химика-органика с отличием. В 1952 г. по приглашению академика Н.Н. Семенова (Нобелевского лауреата, премия 1956 г.) он поступил в аспирантуру Института химической физики (ИХФ) Академии наук СССР в Москве, которую окончил в 1955 г., защитив кандидатскую диссертацию на тему "Экспериментальное исследование механизма элементарного акта распада некоторых органических галоидопроизводных". После окончания аспирантуры он был зачислен младшим научным сотрудником в ИХФ. В 1958–1959 г.г. А.Е. Шилов был командирован в Оксфорд (Англия), где в течение девяти месяцев работал под руководством Нобелевского лауреата проф. Хиншелвуда. В 1958 г. он был избран старшим научным сотрудником ИХФ, в 1962 г. – заведующим лабораторией комплексных (металлокомплексных для английской версии интервью) катализаторов. В этом же году он переехал в Черноголовку, где вскоре становится заведующим отделом кинетики и катализа и заместителем директора Филиала ИХФ. В 1966 г. он защитил докторскую диссертацию на тему: "Исследование механизма инициирования и разветвления в цепных реакциях". В 1972 г. после реорганизации ИХФ он возглавил сектор кинетики и катализа ИХФ, став заместителем директора объединенного Института. В 1981 г. он был избран членом-корреспондентом, в 1990 г. – действительным членом Академии наук СССР. В 1991 г. он был избран в Европейскую академию (Academia Europaea). В 2000 г. он избирается действительным членом Российской академии естественных наук. В 1994 г. был создан Институт биохимической физики Российской академии наук в Москве, и А.Е. Шилов был назначен директором института, а в 2004 г. он становится научным руководителем института. За время работы А.Е. Шилов был награжден орденом

Октябрьской Революции, двумя орденами Трудового Красного знамени и медалями. Всего у А.Е. Шилова 370 печатных работ. Он является автором и соавтором 8 монографий.

Где и когда вы родились? Кто были ваши родители?

Я родился 6 января 1930 года в городе Иванове и жил там до 17 лет, до поступления в Университет. Мой отец, Евгений Алексеевич Шилов, был профессором химии в Ивановском химико-технологическом институте, а мать — Александра Гавриловна Шилова — короткое время была учительницей начальных классов (**фото 1**). Но на каком-то этапе жизни отец сказал, что вряд ли получится работать обоим и кто-то должен принести в жертву свою профессиональную карьеру ради другого. Мама поняла, от кого ожидается эта жертва, согласилась и стала домашней хозяйкой. У меня еще есть старшая сестра (на 7 лет старше), и еще был брат от первой жены отца. Брат был профессором математики в МГУ, он умер в 1975 г.

Фото 1. Проф. А. Е. Шилов с матерью и отцом в 1960 г. В левом углу фотография Александры Г. Шиловой с сыном Сашей и дочерью Натой, 1932 г.

Влиял ли отец на ваш выбор профессии?

Отец мой был химиком-органиком и также занимался изучением механизмов реакций. Как отец он не был строгим, никогда не призывал меня следовать его пути в определении профессии и не навязывал мне занятие химией. Если было бы наоборот, то я бы никогда — из чувства противоречия — не стал заниматься химией. У меня и по сей день не получается ничего, что навязывается мне в качестве долга.

В более широком смысле, никакой воспитательной работы со стороны отца заметно не было… я допускаю, что он слишком много занимался своим делом и просто был занят. Но на каком-то этапе я понял, что отец может ответить практически на любые мои вопросы, и после этого он стал для меня учителем. А в жизни отец предоставлял мне полную свободу, и не навязывал своего мнения, и не опекал чрезмерно; с мамой в жизненном плане, по крайней мере, первоначально, мы были ближе.

Какие из предметов вас интересовали в школе?

В целом, я заметил, что меня во время обучения в школе интересовало больше всего то, чем я занимался сам. А из школьных предметов меня ничего особенно не привлекало. Тем не менее, я учился хорошо, но, правда, получил по неизвестным мне причинам «Серебряную», а не «Золотую» медаль. Я был круглым отличником, а в самый последний момент я сдавал экзамен на аттестат зрелости и на письменном экзамене по геометрии и тригонометрии получил «четверку». Я сопоставлял свой ответ с ответами других ребят, получивших «пятерку» по той же самой задаче и они сходились. Тем не менее, мне почему-то поставили «четыре» и я получил «серебро» вместо «золота». Работу мне не показали, и я не знаю, за что мне снизили оценку. Не думаю, что это было проявлением плохого ко мне отношения… Почему же это случилось, так и осталось загадкой.

Отец знал очень хорошо английский, немецкий и французский, и я следовал его примеру и в этом плане. В школе я изучал немецкий в качестве обязательного языка. А в 22 года я стал самостоятельно изучать французский. Английский я начал изучать в школе, тоже сам — по самоучителю. Мне безотчетно очень нравился этот язык… Бывало, что на уроках немецкого я читал книжки на английском языке и это чрезвычайно удивляло учителя, когда она заставала меня врасплох за этим занятием. Иногда я даже путался и отвечал на английском, когда нужно было отвечать на немецком. До сих любовь к этому языку сохранилась, и даже сейчас я каждое утро слушаю по радио новости БиБиСи.

Химию же в школе я не очень любил. Это была «бумажная» химия и мне она не казалась интересной. В целом, поскольку я был отличником и сыном профессора-химика, то учителя меня часто вызывали отвечать при инспекции школы. Однажды меня просили ответить по химии, когда на уроке присутствовал представитель гороно (организации, которая контролировала школы в городе), но, вопреки ожиданиям, отвечал я ужасно и все получилось довольно глупо.

Что вас привлекало вне школы?

В детстве я собирал марки и это было моим самым большим увлечением. Также я много читал. Книги были основным развлечением того времени. Одно время я читал, точнее сказать *глотал* по книжке в день. Больше всего я любил детективы и приключенческую литературу. Отец мне говорил, что я занимаюсь «галиматьей».

Хотя я как-то проснулся ночью и увидел его, запоем читающего Конан Дойла. Позже я полюбил Толстого, а потом прочитал и по-настоящему оценил Достоевского.

В какой-то момент я начал собирать монеты и собрал порядочную коллекцию старинных русских монет. Моим следующим увлечением были минералы. Мой отец поддерживал это увлечение, хотя говорил, что минералогия — это то, что создано независимо от человека, а вот химия — это то, что человек может создать сам! В Иванове нет никаких гор и в помине, но я ходил по городу и искал минералы. Тогда дороги мостили камнем, и я ходил и отбивал киркой от них кусочки. Надо сказать, что это была порча государственного имущества. Но почему-то никто на это не обращал внимания и для меня, к счастью, это мелкое вредительство осталось без административных последствий. После этой добычи я определял самостоятельно химический состав и плавкость минералов.

Где вы продолжили свое образование после школы?

В 1946 году отца избрали членом-корреспондентом АН УССР и мы переехали в Киев, где я поступил на химический факультет Киевского университета (**фото 2**). Уже на втором курсе я с моим приятелем Володей Спиваковским под руководством проф. Якова Анатольевича Фиалкова занялись изучением перекисей и надкислот. Наверное, именно в это время химия и стала меня по-настоящему интересовать. Потом мы сделали вдвоем доклад по этой теме. Сначала один рассказывал, а второй показывал демонстрационные эксперименты, потом мы менялись ролями. Нас за этот доклад расхвалил проф. Избеков, который заведовал кафедрой неорганической химии и был руководителем семинара. Более того, нас попросили сделать доклад среди студентов старших курсов и вот тут, нужно признать, мы провалились. Во-первых, мы решили показать слишком сложные опыты, которые у нас плохо получались. Во-вторых, мы ссылались на какие-то зарубежные работы, а в то время шла борьба с космополитизмом. После доклада выступил секретарь партбюро с порицанием нашего цитирования работ иностранцев. Мы слушали его, опустив голову. Расстроились очень.

Фото 2. А.Е. Шилов в 1951 г.

В течение первых трех лет обучения в Университете все студенты проходили общие курсы, а на третьем году было распределение по кафедрам, и я выбрал кафедру органической химии. Там же я делал курсовую работу и по ее результатам была написана моя первая статья о перегруппировках аминосульфокислот [1]. Она была написана и опубликована в соавторстве с отцом.

Дипломную работу я тоже делал в лаборатории моего отца. Он тогда работал в Институте органической химии, но совмещал работу в Институте с работой в Университете, где читал небольшой курс “Механизмы органических реакций”. Я очень хорошо помню свою дипломную работу и мой успех. Отец был в больнице, я был предоставлен самому себе, и мне удалось открыть нуклеофильное присоединение хлоридного иона к ацетиленовой связи. Как выяснилось, скорость реакции определяется присоединением иона галоида к ацетилендикарбоновому эфиру и не зависит от концентрации протона [2] (**Схема 1**).

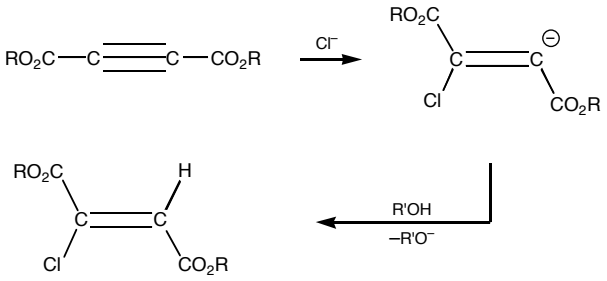

Схема 1. Нуклеофильное присоединение HX к тройной связи.

Отец мне предлагал печататься одному, но я ему (в шутку) говорил, что все равно все решат, что это просто опечатка, поскольку в статье будет фигурировать А.Е. Шилов вместо Е.А. Шилова.

Через некоторое время (это было в 1958 году) я в Лондоне разговаривал с Ингольдом, рассказал ему об этой работе и он сказал, что он знает эту работу и она очень интересная. Я был очень польщен!

Как после окончания Университета вы попали в аспирантуру к Семенову?

Университет я закончил в 1952 году “с отличием” и получил направление в аспирантуру, но должен был уйти, так как тогда была борьба с «семейственностью», и я не мог далее оставаться в лаборатории отца. В это время в Киеве проходила конференция по органической химии, в которой участвовал Николай Николаевич Семенов. Он тогда еще не был Нобелевским лауреатом — премия была получена в 1956 г. Семенов был приглашен к нам домой, зашла речь обо мне, мы с ним поговорили и он меня пригласил в аспирантуру Института химической физики в Москве, где сам был директором. Он сказал, что им в Институте как раз нужны органики. Более того, он успокоил меня, сказав, чтобы я не боялся экзаменов в аспирантуру, что меня не будут спрашивать исключительно по физической химии, а что они мне устроят промежуточный экзамен между физической и органической химией (последнюю я знал, естественно, гораздо лучше, чем первую). Этот момент и стал для меня решающим в выборе места аспирантуры. Хотя на экзамене, на котором Семенов отсутствовал, все произошло не так, как ожидалось! Комиссией мне было задано много вопросов, а то, что экзамен будет промежуточным между органической и физической химией… никто не знал, что это означает. Отвечал я по-разному, но, так или иначе, получил высший балл и был принят в аспирантуру. Было семь претендентов, а поступили двое, и я был в их числе.

Где вы, будучи аспирантом, жили в Москве?

Сначала я жил у двоюродного брата, потом снимал комнату в деревянном доме у уборщицы нашего Института. Очень маленькую с огромной кроватью — никто не мог понять, как эта кровать попала в эту комнату через маленький дверной проем. Говорили, что сначала поставили кровать, а потом вокруг нее построили дом. Помню, что у хозяйки еще был какой-то злобный петух и мне надо было очень быстро проскочить к себе, чтобы он меня не клюнул в ногу! Он выполнял роль дворовой собаки! Жил я там года два, а потом переехал в аспирантское общежитие.

Кто был вашим руководителем в аспирантуре?

Аспирантура длилась с 1952 по 1955 год. Моим руководителем стал сам Н.Н. Семенов. Стиль его руководства был самым приемлемым для меня. Он не приходил ко мне, а я ходил к нему по мере надобности (без ограничений) для обсуждения. Я беседовал с ним довольно редко, но никакой нужды в более частом общении не испытывал. Вообще, Семенов всегда исходил из так называемой «щенячьей» теории: нужно бросить молодого ученого в воду, если он выплывет, то это хорошо. Если же потонет, то так и надо. Хотя, в основном, его ученики «выплывали» (**фото 3**).

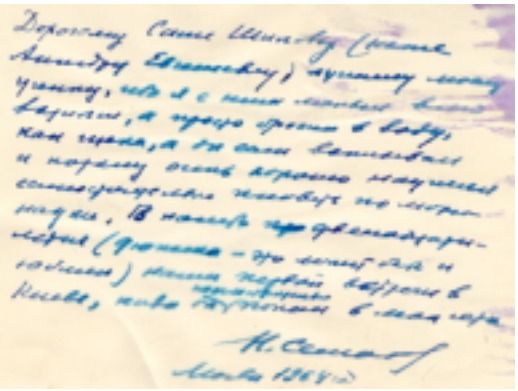

Фото 3. Автограф проф. Н.Н. Семенова на обороте фотографии. *Текст*: Дорогому Саше Шилову (ныне Александру Евгеньевичу) лучшему моему ученику, ибо я с ним меньше всего возился, а просто бросил в воду, как щенка, а он сам выплывал и поэтому очень хорошо научился самостоятельно плавать по морям науки. В память двенадцатилетия (дюжина — это может быть и юбилей) нашей первой встречи в Киеве, когда он неосмотрительно попал в мои сети. Н. Семенов, Москва, 1964 год.

Ко мне лично Семенов относился с симпатией и всегда говорил, что я его последний аспирант и, как последнего ребенка, он любит меня больше всех. По крайней мере так он писал — лучший и любимый ученик. Я этим горжусь!

Какое впечатление произвел на вас Семенов при первой встрече и по прошествии многих лет?

Вначале я Семенова не очень-то оценил, но в конце концов к нему привязался и его полюбил. В его личности меня привлекало умение работать с учениками и стимулировать их самостоятельность. Например, он старался что-то подсказывать аспирантам очень деликатно и делал это так, что сам аспирант через какое-то время начинал верить, что это именно его идея, а не Семенова. Семенов щедро дарил свои идеи!

В жизни он был обаятельный, располагающий, улыбчивый человек (**Фото 4**). Главное было то, что он никогда не ставил себя выше того, с кем вел разговор

— даже с аспирантами и студентами. Он очень хорошо умел отделять зерна от плевел. В результате он создал сильную школу, из которой вышли, например, Зельдович, Харитон, Эманнуэль, Воеводский, Кондратьев, Налбандян, Гольданский и др.

Фото 4. Проф. Н. Н. Семенов с Аллой К. Шиловой и собакой Шиловых Бланкой (Черноголовка, 1980 г.).

Где вы обсуждали с Семеновым текущую работу?

Семенов с семьей жили прямо в Институте в предоставленной ему государством двухэтажной квартире. Его домашний кабинет находился вплотную к дирекции, и дверь из этого кабинета вела прямо в нее. Однако я ни разу не видел, чтобы он из своего собственного кабинета выходил в дирекцию, и даже официальные приемы Семенов часто проводил у себя дома (**фото 5**).

Фото 5. Проф. Н. Н. Семенов в домашнем кабинете, 1946 г.

Он обычно приглашал в гости разных ученых и беседовал с ними с тем, чтобы сформулировать идеи для написания своей книги “О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности”, выпущенной в 1954 г. (второе издание книги вышло в 1958 г.). Меня тоже приглашали, примерно раз в месяц, участвовать в этих обсуждениях. На встречах также обязательно присутствовала Сара Соломоновна Поляк, которая была референтом Семенова. Тот был неспособен к иностранным языкам и в задачу Поляк входило читать и доводить до Семенова все новинки научной литературы по волновавшим его темам.

Я вспоминаю, как однажды один из гостей говорил, что можно различать радикальный и ионный механизм по тому какое правило выполняется — правило Поляни или Хаммета. Я в этом усомнился и после размышлений пришел к выводу, что эти правила тесно связаны. Семенов это учел и попросил Поляк записать, что эту мысль ему подсказал А.Е. Шилов. Более того, потом эта ремарка так и появилась в книге! Я очень возражал против ее появления, поскольку был уверен, что подсказал Семенову значительно больше мыслей…

Как развивалась ваша работа в аспирантуре? Какое ваше главное достижение в аспирантские годы?

На первой беседе Н.Н. Семенов предложил мне изучить распад некоторых молекул в газовой фазе и выяснить, по какому пути они распадаются — по молекулярному или радикальному. Какие молекулы и какие методы — это я должен был выбрать сам. И все! Более того, он потребовал обсудить с ним мои идеи и представить план работы до того, как он даст мне помещение для работы. Я возражал и говорил, что идеи появятся после того, как у меня что-то будет. Так мы препирались, но, в итоге, я придумал чем мне нужно заниматься. Семенов с планом согласился и после этого дал мне помещение для экспериментальной работы. Это была

маленькая рабочая комната рядом с уборной. Семенов туда ни разу не заходил за все время моей аспирантуры. Однажды он сказал где-то о том, как хорошо и много я работаю, часто по ночам, но злые языки утверждали, что приходя поздно вечером домой, а жил Семенов в Институте, он путает мое окно с постоянно светящимся окном в соседней уборной!

За время аспирантуры у меня с Семеновым не было ни одной общей работы. Я решил, что я все сделал сам, сам все написал и должен быть единственным автором в статье. Мне казалось, что это абсолютно естественно и что Семенов не захочет быть в числе авторов. Сам Семенов направил эту работу в "Доклады Академии наук" [3], и это его, на мой взгляд, хорошо характеризует. То, что я опубликовал работу один, способствовало моему быстрому росту как ученого. В 25 лет я уже был абсолютно самостоятельным.

Моим главным достижением в аспирантуре было то, что я нашел, что наряду с молекулярным механизмом (например, бромистый этил распадается на этилен и бромистый водород) и радикальным механизмом (например, хлористый аллил распадается на радикал аллил и атом хлора), существует механизм с образованием карбена. Так, хлороформ распадается первично на CCl_2 и HCl [4].

Вы познакомились со своей будущей женой до отъезда в Англию?

Да, это так. После окончания аспирантуры в 1955 г. я продолжал работать в Институте на должности младшего научного сотрудника и в моей группе было пять человек. С моей будущей женой Аллой (**фото 6**) я познакомился в 1958 г., когда она поступала к нам в лабораторию как моя сотрудница. Она химик — закончила химический факультет Московского государственного университета. При поступлении я ей предложил сделать одно исследование и сказал, что если Вы это не сделаете, то я Вас уволю! Она это, как ни странно, приняла всерьез. После возвращения из Англии оказалось, что ее работа идет очень хорошо и она осталась у нас в лаборатории.

Фото 6. Проф. А. Е. Шилов со своей женой Аллой Константиновной в 2001 г.

Каким образом вы оказались на стажировке в Англии? Где и с кем вы там работали?

Мою кандидатуру для стажировки в Англии предложил Н.Н. Семенов и меня утвердили. Нужно сказать, что я был одним из первых ученых из СССР, которые стажировались за границей. Внимание к моей поездке с советской стороны было большое. Так, например, меня специально познакомили с двумя англичанами, которых я должен был сопровождать в поездке по СССР, с одной стороны, и учить язык, с другой стороны. Позже два раза в Англии в магазинах меня принимали за англичанина, и это был мой самый большой лингвистический успех!

Возвращаясь к стажировке, хочу заметить, что изначально планировалось, что я поеду в Оксфорд к Хиншелвуду, который получил одновременно с Семеновым Нобелевскую премию, он в то время был президентом Королевского общества и, естественно, был очень важной персоной.

Я называл Хиншелвуда сэр Сирил, близкие друзья называли его Хинш. Очень был симпатичный человек! Ко мне он относился прекрасно — вот тому небольшое свидетельство: Хиншелвуд отдал распоряжение выполнять все *мои* просьбы в первую очередь. Коллеги ворчали, что для того чтобы выполнили *их* просьбы, самое разумное это просить через меня.

Какие обычаи Англии показались вам непривычными?

Различий с нашим стилем и поведением было множество, и многого я не понимал. Приведу в качестве примера один эпизод, который я запомнил на всю жизнь.

Хиншелвуд пригласил всех сотрудников на прием. Все пришли в черных костюмах и белых рубашках с бабочкой, один я пришел в затрапезном виде. Увидев, что я допустил непростительный промах, я сказал одному из присутствующих (надеясь, что он меня успокоит): меня не предупредили, что нужно быть при параде. Он не стал меня успокаивать, наоборот, посетовал: как же так, вас не предупредили, это так плохо! После этого случая я купил черный костюм и бабочку, и всегда, куда бы меня не приглашали, надевал этот костюм, белую рубашку, а бабочку носил в кармане: в нужных случаях я ее пристегивал. Еще один забавный инцидент. Я жил в Оксфорде в частном доме. Моя хозяйка, миссис Фицджеральд, показывая мне дом, в частности познакомила меня с ванной комнатой, где я мог помыться. Хозяйка сказала мне, что перед тем, как сесть в ванну, я должен бросить монету в прорезь в определенное место. Но я заметил, что и без монеты есть горячая вода, и один раз, когда у меня не было необходимой монеты, решил помыться без этого. Конечно, когда я намылился, горячая вода прекратилась, и я должен был смывать мыло холодной водой.

Если вы были одним из первых советских стажеров на Западе, то, наверное, вы привлекали большое внимание?

Да, даже слишком большое! Мной все очень интересовались, поскольку я тогда в Оксфорде был одним из очень немногих представителей Советского Союза. Я был из совершенно незнакомого мира, который их интриговал и меня практически каждый вечер кто-то приглашал пообедать вместе и люди распрашивали о жизни в СССР. Я, хотя и старался говорить объективно, но упирал на преимущества нашей жизни в Советском Союзе. Но однажды приехал один из наших советских стажеров, который работал в Лондоне, и он испортил мне всю картину. Вел он себя весьма ортодоксально, не подавал руки бывшим русским эмигрантам, которые работали в Оксфорде, сказав при этом, что не будет даже разговаривать с предателями Родины. Мне англичане сказали, что теперь мы поняли, что вы не настоящий коммунист, а вот тот парень — настоящий! Он ведет себя точно так, как пишут газеты! Вся моя «агитационная работа» пошла насмарку.

Эти обеды были приблизительно одинаковы. Вопросы были одни и те же… Все спрашивали об отказе Бориса Пастернака от Нобелевской премии, которую ему присудили за роман «Доктора Живаго». Самые острые вопросы были от левых социалистов — «Почему при изгнании Пастернака из Союза писателей все проголосовали единогласно? Почему никого не было против?». Тут я был в сложном положении. «Не знаю, я не член Союза писателей», – отвечал я.

Каковы были ваши научные достижения за период стажировки?

В нашем Институте, одном из первых в мире, был развит метод ЭПР в применении к химии. Мы в нашей группе, совместно с лабораторией В.В. Воеводского, где этот метод развивался, активно использовали этот метод в газовой фазе и в растворах. В

частности, мы применили метод ЭПР для подтверждения образования атомов и радикалов в реакциях фтора с олефинами и другими молекулами и реакции этиллития с трифенилхлорметаном.

Я также начал работать с циглеровскими катализаторами и нашел (вместе с Н.Н. Бубновым), что $AlEt_3$ дает парамагнитные частицы с $TiCl_4$ и (гомогенно) с Cp_2TiCl_2.

В моей работе в Оксфорде я измерял теплоты реакций (вернее разность теплот), в которых Хиншелвуд ранее продемонстрировал выполнимость правила Хаммета, чтобы проверить мою идею, что правило Хаммета и правило Поляни очень близки (Теперь мы называем последнее правило правилом Поляни–Семенова). Это действительно оказалось так. Я получил зависимость $E = 20.8–0.32q$ для гетеролитических реакций (реакций анилинов с бензоилхлоридом).

Но знакомясь с остальными сотрудниками лаборатории, я познакомился, а затем подружился с Эдвардом Рандолом (**фото 7**), который занимался гомогенными циглеровскими катализаторами. Он снимал спектры, измерял электропроводности и дипольный момент. Оказалось, что при взаимодействии алкилов алюминия с Cp_2TiCl_2 резко возрастает дипольный момент и электропроводность. Я, естественно, рассказывал ему про спектры ЭПР, которые мне присылали из Москвы. Вернувшись в Москву, я начал заниматься электропроводностью.

Вскоре мы оставили ЭПР (в применении к циглеровским катализаторам), поскольку убедились, что сигнал ЭПР появляется, когда титан превращается в трехвалентный и система теряет активность.

Но Эдвард Рандол воспринял наш метод ЭПР и опубликовал работу по этому методу (в системе Cp_2TiCl_2–$AlRCl_2$). После этого он занялся ЯМР спектрами. Похоже, что мы «поменялись» методами. Я об этом не жалею.

Фото 7. А.Е. Шилов и миссис Рандол с детьми. Фото Эдварда Рандола.

Фото 8. Венкатараман и Хиншелвуд. Фото А.Е. Шилова.

По материалам стажировки я написал статью, включил в качестве авторов фамилии Венкатарамана и Хиншелвуда (**фото 8**). Венкатараман был индийский студент, работавший со мной в одной комнате. В какой-то момент Хиншелвуд решил, что он присоединяется к моей работе. Но Хиншелвуд написал мне, что сам он отказывается от соавторства, поскольку, хотя он и следил за работой, но не принимал непосредственного участия. Потом эта работа была опубликована в *J. Chem. Soc.* [5].

Но главным моим достижением во время работы в Англии был переход к ионным концепциям в циглеровском катализе...

Вы часто вспоминали Англию после возвращения?

Да, конечно, — это же было замечательное время! Более того, я так часто вспоминал эту страну, что даже надоел своим приятелям, когда говорил “у *нас* в Англии”. Хотя, действительно, много было позитивного. Особенно мне бросилась в глаза то, что в СССР было несопоставимо большее количество чиновников. Когда я сказал об этом начальнику отдела (!) *снабжения* Института, то его реакция была любопытной — он мне сказал “*Мы* не затем в 1917 году брали власть, чтобы у нас было как в Англии!”. Мне это показалось забавным, поскольку ему в 1917 году не было и года от роду.

Фото 9. А. Е. Шилов в 1960.

Какими работами вы стали заниматься после возвращения из Англии?

Одной из работ было энергетическое разветвление. Изучая реакции молекулярного фтора в газовой фазе с водородом и рядом органических соединений (CH_3I, CH_2Cl_2 и *т.д.*), мы убедились, что эти реакции являются разветвленно-цепными, причем разветвления вызываются колебательно-возбужденными частицами, продуктами экзотермических элементарных реакций молекулярного фтора (**Схема 2**).

$F^{\bullet} + H_2 \rightarrow HF + H^{\bullet}$

$H^{\bullet} + F_2 \rightarrow HF^{\star} + F^{\bullet}$

$HF^{\star} + H_2 \rightarrow HF + H_2^{\star}$

$H_2^{\star} + F_2 \rightarrow H^{\bullet} + HF + F^{\bullet}$

$F^{\bullet} + CH_3I \rightarrow HF + {}^{\bullet}CH_2I$

${}^{\bullet}CH_2I + F_2 \rightarrow CH_2IF^{\star} + F^{\bullet}$

$CH_2IF^{\star} \rightarrow {}^{\bullet}CH_2F + I^{\bullet}$

Схема 2. Энергетическое разветвление цепей.

В 20-х—30-х годах XX века такой механизм предполагался Н.Н. Семеновым, но из-за отсутствия экспериментальных подтверждений эта идея была оставлена. После выяснения механизма энергетического разветвления его удалось распространить и на другие случаи разветвлений в цепных реакциях. Эти работы были зарегистрированы в 1976 г. как открытие № 172. В то время в СССР существовала

практика утверждения некоторых работ как открытий. Теперь эта процедура уже не существует.

Другой работой было изучение катализа в системе Циглера–Натта. Тогда я обнаружил, что именно ионы каталитически активны и именно ионы отвечают за полимеризацию (**Схема 3**). Вот эти идеи я и стал развивать. Нужно сказать, что в Институте меня постоянно критиковали за эту ионную теорию. Более того, в то время и на Западе никого не интересовала ионная теория катализа Циглера–Натта. А признали эти ионные реакции лет через двадцать.

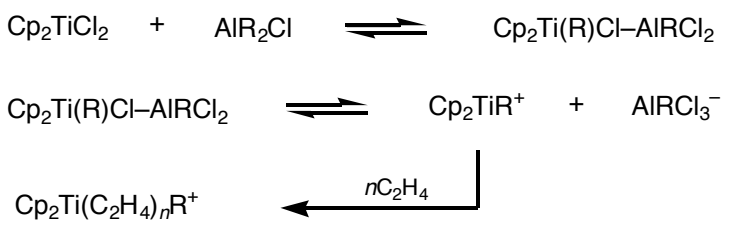

Схема 3. Ионный механизм каталитической полимеризации.

Вас беспокоило, что никто не обращает внимание на вашу работу?

Да, и я в конце 50-х годов постоянно обдумывал, чем бы мне таким заняться, чтобы этим никто ранее не занимался и чтобы это была значимая тема. В Ленинграде тогда проходила конференция, в которой я принимал участие. После заседаний я гулял по городу и мне случайно попалась на глаза статья в “Литературной газете”, которую я прочитал. Эта статья называлась “Азот? Нет Зот” [6]. Так автор решил представить работы Волского из Горького. Тот сделал “открытие”, что азот при дыхании может усваиваться. Отсюда и название: азот – не поддерживающий дыхание, а “зот”, придуманный журналистом антоним, поддерживающий. У меня сразу сложилось ощущение, что эти работы, скорее всего, чепуха, но, в то же время, я вспомнил из школьной программы, что азот, хоть и является относительно химически инертным, может усваиваться бактериями. Ложная идея Волского меня стимулировала, и я решил заняться проблемой фиксации азота. Это было начало 60-х, а в 1962 г. я переехал в Черноголовку и там мне под новую работу оказалось легко собрать молодых и энергичных исследователей.

С чем был связан переезд в Черноголовку?

В Черноголовку — небольшой городок недалеко от Москвы — меня направил Н.Н. Семенов и принимал Федор Иванович Дубовицкий, который был директором филиала Института химической физики, который потом преобразовался в Институт проблем химической физики. В 1960 г. я женился (сын родился через год), и мы

переехали в Черноголовку. Меня очень привлекла близость к природе! Жилищные условия меня тогда не интересовали, а самое же главное было то, что я получил под свою работу целый корпус Института. Вскоре я стал заместителем директора Филиала. Переехав в Черноголовку, я стал заниматься фиксацией азота и продолжал заниматься циглеровской полимеризацией. Вообще нужно отметить, что 60 и 70-е годы – это были самые плодотворные годы моей научной жизни!

Расскажите, пожалуйста, о том как начались ваши работы в области фиксации азота

Если бы меня спросили «что самое значительное я сделал в течение моей научной карьеры», то я бы не задумываясь ответил: «Фиксация азота!». Вначале нам казалось все довольно просто. Главное – получить комплекс металла с азотом и эта малая молекула будет уже достаточно активирована для дальнейших реакций и, в сущности, дело будет сделано. Однако когда Аллен и Зенофф получили такой комплекс [7], то оказалось, что все не так уж просто — азот не восстанавливается! Они получили комплекс рутения с азотом $[Ru(N_2)(NH_3)_5]I_2$ исходя из гидразина, который в результате окисления дал диазотный лиганд. Они также обнаружили, что молекула N_2 в комплексе легко восстанавливается борогидридом натрия до аммиака и гидразина. Мы же получили тот же самый и подобные комплексы (например, $[RuCl_2(N_2)(THF)_3]$), исходя из азота, а не гидразина, и показали, что лиганд не восстанавливается никаким способом, в том числе и описанным Алленом и Зеноффом. Они сделали отличную работу, но в этом аспекте совершили ошибку! Мы написали об этом в работе с Бородько [8]. Дело было в том, что у Аллена и Зеноффа всегда в системе оставался исходный гидразин и они именно эти примеси восстанавливали до аммиака, думая, что идет восстановление диазота.

Семенов настаивал на том, что мы должны были в деле фиксации азота что-то сделать конструктивное. Я даже стал его избегать, поскольку при встрече он каждый раз спрашивал: “Ну как, восстановили наконец-то?”. Он считал, что мы просто плохо работаем! Одна из первых наших статей по этой теме вышла в 1966 г. [9], но первые, на мой взгляд, действительно значимые результаты мы получили позже. В 1969 году мы с моей женой Аллой и Леной Квашиной нашли промежуточный комплекс, который восстанавливается до производных гидразина и аммиака [10] в системе Вольпина (Cp_2TiCl_2 + RMgCl). В один и тот же месяц с нами, но в разных журналах, мы и Ван-Тамелен показали, что при восстановлении N_2 образуется гидразин [11]. Потом в 1970 мы сделали наше самое главное открытие — обнаружили несколько соединений, которые восстанавливали азот в протонной среде — воде или спирте [12].

С энергетической точки зрения самое легкое — это азот восстановить сразу до аммиака. Но для этого нужно передать 6 электронов и присоединить 6 протонов к молекуле N_2, а это очень трудно по энтропийным соображениям. Лучше всего это сделать с помощью кластера, включающего, например, 8 атомов переходного металла. Мы выделили такой кластер из восьми атомов Mo. Если рядом расположен донор электронов, например, амальгама Na, то кластер может стать

катализатором восстановления азота (**Схема 4**). Природа пошла по этому же пути: азот восстанавливается на кофакторе, включающем 7 атомов железа и один атом Mo; на расстоянии 14 Å находится P-кластера, играющие роль донора электронов.

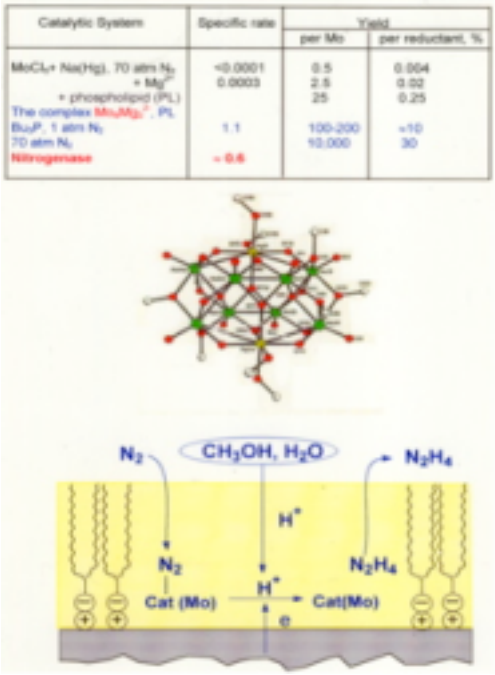

Схема 4. Восстановление азота в фосфолипидной пленке. Структура каталитического комплекса.

Когда пришло первое признание вашего вклада в проблему фиксации азота?

Трудно сказать… Иностранные ученые до сих пор не хотят признавать, либо относятся с предубеждением к нашим работам. Я помню в этом контексте один случай, который мне запомнился. Примерно в 1972 г., когда я уже получил действительно примечательные результаты в работе по фиксации азота, я представил свои данные на одной из конференций, на которой присутствовали два нобелевских лауреата — Фишер и Семенов. После моего доклада состоялся наш общий разговор, Фишер поздравил меня с интересными данными, но удивленно спросил Семенова, почему проблемой фиксации азота занимаются в Институте химической физики. Семенов был очень доволен, когда услышал переведенный мной вопрос, и ответил, что как только человек поймет химическую физику, то для него все остальные проблемы будут делом решаемым!

В СССР, с формальной точки зрения, признание пришло в конце 70-х годов, когда работы по фиксации азота были зарегистрированы в 1979 г. как открытие (№ 213), и за эти работы мы с сотрудниками получили Государственную премию СССР (1982 г.).

Знали ли вы о работах Вольпина в области фиксации азота?

Как потом выяснилось, Вольпин (**фото 10** и **11**) одновременно и независимо от меня стал заниматься фиксацией азота. Он опубликовал свою первую работу в *Докладах АН СССР* [13] в 1964 году, а потом в *Nature* [14]. Нужно сказать, что до их работ никто не занимался фиксацией азота. Тогда считалось, что единственно, с чем реагирует азот – это литий. А теперь это огромная область – низкотемпературная фиксация азота.

В этой своей работе Вольпин исходил из аналогии между оксидом углерода и азотом и применил восстановительные системы, в том числе некоторые из циглеровских катализаторов, которыми мы тогда активно занимались. У нас все было в руках. Семенов потом меня упрекал всю жизнь, что мы не сделали первыми того, что сделал Вольпин.

С Вольпиным у меня было, конечно, соперничество, но было и сотрудничество. Например, Вольпин какое-то время не мог заниматься экспериментами из-за пожара в его лаборатории в ИНЭОСе и мы приняли его сотрудников, они работали у нас. Я на международном симпозиуме по фиксации азота в Ленинграде в 1995 году выступал от своего и его имени, представляя его данные.

Фото 10. Португалия, 1979 г. А. Е. Шилов и М. Е. Вольпин дома у проф. А. Ж. Л. Помбейро.

Фото 10. Португалия, 1979. Проф. А. Е. Шилов (левая группа) разговаривает с Тойбеном. Крайний справа проф. Дж. Чатт.

Вы хорошо знали М. Е. Вольпина, когда тот был директором ИНЭОСА, а его предшественника на посту директора — академика А. Н. Несмеянова — знали лично?

Нет, лично я его не знал, т.е., конечно, знал, но довольно плохо. Однажды я присутствовал на каком-то важном заседании, на котором был и А.Н. Несмеянов. Несмеянов проходил мимо и случайно споткнулся о мои ноги: «Прошу прощения!», – сказал Александр Николаевич. Потом я всем рассказывал: «Видел давеча Президента Академии наук. Он просил у меня прощения!».

Когда и где были опубликованы первые результаты в другом проекте — активации С–Н связи?

Первые работы в этом направлении мы опубликовали в “Журнале физической химии“ [15] и на них никто не обратил внимания. Позже мы написали статью в Nouv. J. Chim. (теперь New J. Chem.) [16], и уже эти работы вызвали резонанс в химическом сообществе. То, что первые работы вышли в журнале ограниченного распространения, не было просто нашим везением – мы могли спокойно работать! Вообще, это мой общий принцип – публиковать в российских журналах, которые меньше читают, работать спокойно, а только потом, на более позднем этапе, делать свои работы достоянием широкой научной общественности.

Как начались ваши работы по активации С–Н связи?

Мы работали с процессом гидрирования этилена на гомогенных платиновых катализаторах и нашли, что если реакцию проводить в D_2O, то получается C_2H_5D. Этан образуется в реакции (**Схема 5**):

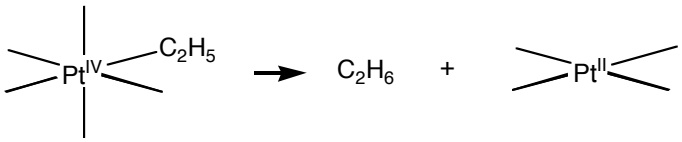

Схема 5. Последняя стадия реакции гидрирования; обратная реакция – активация алканов.

Нам очень помогло то, что перед самым началом этих опытов вышли статьи Гарнета и Ходжеса [17], в которых было показано, что ароматические соединения в присутствии соединения платины(II) $[PtCl_4]^{2-}$ подвергаются H–D обмену. Авторы предполагали, что обмен идет из-за образования π-комплекса Pt^{II} с ароматическим кольцом. Но самым любопытным для нас было то, что, когда они использовали в качестве субстрата PhC_2H_5, то обнаружилось, что водород обменивается в этильной группе! Для нас это была отличная подсказка. Мы попробовали взять метан и этан и оказалось, что они подвергаются H–D обмену в присутствии $[PtCl_4]^{2-}$. Следующим нашим шагом было введение в систему комплекса платины(IV) $K_2[PtCl_6]$. Мы обнаружили, что в этом случае (Pt^{IV} как окислитель и Pt^{II} как катализатор) в случае этана и метана образуются соответственно этил хлорид и этанол и метил хлорид и метанол. Таким образом, это совершенно общая реакция с самыми простыми соединениями платины!

Нужно отметить и еще один аспект наших работ – нам удалось обнаружить ряд реакций алканов на комплексах железа, моделирующих биологическое окисление. Мы, вопреки общепринятому мнению о скрыто-радикальном характере этих реакций, предложили механизм реакции через пятикоординированный углерод. Работы по комплексам металлов, реагирующих с алканами с образованием металлоалкилов, были зарегистрированы в 1983 г. как открытие (№ 284). За работы по механизму биологического окисления и по его моделированию нам в 1998 г. была присуждена Государственная премия Российской Федерации.

В мире работы по активации алканов называют «химия Шилова». Когда появился этот термин?

Думаю, что этот термин появился в то время, когда многие еще не верили, что так просто можно функционализировать C–H связь даже в метане. Но, во всяком случае, в 2002 г. в Орландо (Флорида) на 223 встрече Американского химического общества термин “химия Шилова” официально фигурировал в качестве рубрики одного из заседаний. Мне этот термин кажется несправедливым, во всяком случае потому, что со мной работали Штейнман, Гольдшлегер, а также Хрущ, Шульпин, Лаврушко, Моравский и другие. Но не я этот термин предложил, и так или иначе он прижился.

Какое еще направление своих работ Вы бы хотели выделить?

Примерно в 1975 г. меня пригласил Семенов, который в то время очень интересовался фотосинтезом и хотел использовать модели фотосинтеза для разложения воды под действием солнечного света на водород и кислород и запасания, таким способом, энергии. Петр Капица, Нобелевский лауреат по физике, к этому относился скептически. Хотя Семенов, как мне кажется, оказался прав. Так, Гретцель в наше время получил довольно эффективные системы с *кпд* до 10% и мне представляется, что системы для получения водорода с использованием энергии солнца довольно перспективными.

Семенов мне предложил этот проект и я стал им с интересом заниматься. Мы были первыми, кто смог выделить водород под действием видимого света в так называемой жертвенной системе [18]. Мы сделали реакционный сосуд в виде листа, с раствором желтого цвета. При вынесении на солнечный свет раствор зеленел как живой лист и из него выделялись пузыри водорода. Этот сосуд с раствором мы демонстрировали для «больших начальников», которые к нам приезжали. Один из них сказал: так это все что нам нужно! Водород выделяется, значит задача решена. Я сказал, что еще нужно одновременно выделять кислород. Зачем нам нужен кислород, его и так много, настаивал «большой начальник». Очень трудно было его убедить…

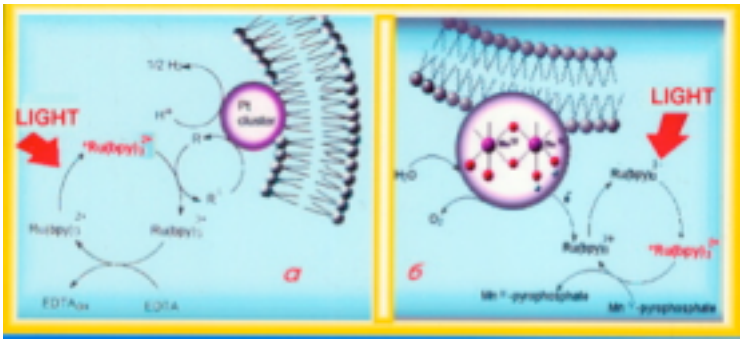

Схема 6. Фотовыделение кислорода и водорода из воды в везикулярных системах.

Затем нам удалось наблюдать выделение кислорода из воды в присутствии полиядерных соединений металлов. Мы показали, что в нейтральных средах соединения марганца (которые образуют кислород-выделяющий центр в природном фотосинтезе) много легче, чем другие металлы, выделяют кислород. Так что понятно, почему природа выбрала марганец для кислород-выделяющего центра. В везикулярных системах можно получать одновременно водород и кислород (**Схема 6**). В последнее время мы также показали, что, наряду с кислородом, выделяется озон за счет шестиэлектронного окисления [19]. За работы

по комплексам металлов в биомиметических химических реакциях в 2001 г. я был награжден Золотой медалью им. Н.Н. Семенова Академии наук России.

Можно ли сказать, что вы часто меняли направления в химии? Вы следовали за модой в химии?

Считается, что надо одним направлением заниматься 10 лет. За короткий срок вряд ли можно успеть сделать что-то значительное, а после 10 лет многое надоедает. Хотя… я занимаюсь фиксацией азота с начала 1960-х годов, и до сих пор меня это увлекает.

По поводу моды… Вообще-то я старался и стараюсь сейчас быть вне «бумов» в науке. Все это создает ненужное напряжение, а лучше работать, когда никто не мешает. Мне вообще повезло: я начал работать в науке, когда в СССР было государственное финансирование и мне не нужно было думать ни о каких грантах и связанных с их написанием и подачей суетой.

Что такое наука для преподавателя и что такое преподавание для ученого?

Я считаю, что преподавать для ученого очень полезно. В молодости преподавание дает разнообразие и раширяет кругозор, а в преклонном возрасте это дисциплинирует. Сейчас я, дисциплинируемый педагогической нагрузкой, готовлю лекции по фотосинтезу.

Да и со студентами общаться приятно и иногда забавно. Я как-то на лекции говорил о том, что, естественно, Периодический закон учить не нужно, а понимать систему — вот это то, что нужно. Тогда один студент меня спросил, а что будет, если мы все-таки выучим ее наизусть к устному экзамену? Я воспринял это как шутку и сказал, что тогда, естественно, я больше ничего не буду спрашивать и поставлю высший балл. К моему удивлению, два студента действительно выучили всю Периодическую систему наизусть и мне пришлось им поставить отличные оценки. Больше я таких авансов студентам не давал, но воспоминание об этом забавном случае осталось!

Теперь несколько кратких вопросов. Вы везучий человек в химии и в жизни?

В химии — да, в жизни, пожалуй, тоже.

Фото 12. Проф. А. Е. Шилов в канун 75-летия в своем кабинете. Сзади портрет Н.Н. Семенова.

Как вы праздновали свой 75-летний юбилей (Фото 12)?

Праздновал, как обычно, в семье. Я вообще считал, что это не юбилей, и только после того, как получил множество поздравлений и поздравительную телеграмму от президента Путина, проникся этим событием.

Что нужно для счастья ученому?

Жить долго и быть востребованным! Свобода творчества, удача и успех необходимы.

Какие свойства должен иметь ученый?

Честолюбие должно быть, самоутверждение очень важно. Но *только* честолюбие опасно. Оно должно быть *добавлено* к тяге к познанию.

Какова конечная цель науки?

Конечная? Ее нет — наука не имеет конца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Е.А. Шилов, М.Н. Богданов, А.Е. Шилов, ДАН, 92, 93, 1953.

[2] Е.А. Шилов, А.Е. Шилов, ДАН, 91, 873, 1953.

[3] А.Е. Шилов, ДАН, 98, 601, 1954.

[4] А.Е. Шилов, Р.Д. Сабирова, ДАН, 114, 1058, 1957.

[5] A.E. Shilov, H.S. Vencataraman, J. Chem. Soc., 4993, 1960.

[6] А.Е. Лазебников, «Литературная газета» от 6 февраля 1960.

[7] A.D. Allen, C.V. Senoff, Chem. Commun., 621, 1965.

[8] Ю.Г. Бородько, А.Е. Шилов, Успехи химии, 38, 761, 1969.

[9] А.Е. Шилов, А.К. Шилова, Ю.Г. Бородько, Кинетика и катализ, 7, 768, 1966.

[10] А.Е. Шилов, А.К. Шилова, Е.Ф. Квашина, Кинетика и катализ, 10, 1402, 1969.

[11] E.E. van Tamelen, R.B. Fechter, S.W. Schneller, JACS, 91, 7196, 1969.

[12] Н.Т. Денисов, В.Ф. Шувалов, Н.Н. Шувалова, А.К. Шилова, А.Е. Шилов, Кинетика и катализ, ,11, 813, 1970; A.E. Shilov, N.T. Denisov, O.N. Efimov, V.F. Shuvalov, N.I. Shuvalova, A.K. Shilova, Nature, 231, 460, 1971.

[13] М.Е. Вольпин, В.Б. Шур, ДАН, 156, 1108, 1964.

[14] M.E. Vol'pin, V.B. Shur, Nature, 209, 1269, 1966.

[15] N.F. Goldshleger, M.B. Tyabin, A.E. Shilov, A.A. Shteinman, Zh. Fiz. Khim., 43, 2174, 1969.

[16] L.A. Kushch, V.V. Lavrushko, Yu.S. Misharin, A.P. Moravskii, A.E. Shilov, Nouv. J. Chim., 7, 729, 1983.

[17] J.L. Garnett, R.J. Hodges, JACS, 89, 4546, 1967. J.L. Garnett, in Mechanism and Kinetic of Complex Catalytic Reaction, Nauka, Moscow, 1970. R.J. Hodges, J.L. Garnett, J. Catal., 13, 83, 1969.

[18] Б.В. Корякин, Т.С. Джабиев, А.Е. Шилов, ДАН, 229, 128, 1976.

[19] A.E. Shilov, Metal Complexes in Biomimetic Chemical Reactions, CRC Press, Boca Raton, New York, 1997.