

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

# УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 5

МАЙ — 1974 г.

ТОМ XLIII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ.  
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 93/99; 54

ХИМИЯ В АКАДЕМИИ НАУК СССР

*Н. М. Эмануэль*

Химия как научная дисциплина ведет свое начало в нашей стране от времен первого русского академика по химии Михаила Васильевича Ломоносова. Уже в 1741 году Ломоносов дал полностью современное определение этой науке: «Химия — наука об изменениях, происходящих в смешанном теле, поскольку оно смешанное». Примерно сто тридцать лет спустя Д. И. Менделеев в «Основах химии» писал: «Ближайший предмет химии составляет изучение однородных веществ, из сложения которых составлены все тела мира, превращений их друг в друга и явлений, сопровождающих такие превращения». Оба эти определения глубоко диалектичны, ибо рассматривают химию как всю совокупность проявлений химической формы движения материи.

В обычном понимании химия всегда была и остается наукой о веществах, продуктах, материалах, нужных человеку, о методах их получения и производства.

Пути же изучения состава, строения, свойств многих миллионов индивидуальных веществ, познания детального механизма огромного числа реакций на элементарном, атомно-молекулярном уровне, управления химическими процессами, получения конечных продуктов с заданными свойствами, столь сложны и многообразны, что современная химия представляет собой науку, самым тесным образом соединенную с математикой, физикой, биологией.

Советский период развития химии характеризуется исключительно высокими темпами увеличения объема научных исследований и ростом числа разрабатываемых научных направлений. Кардинально изменился облик химических лабораторий, неоднократно происходило их почти полное материально-техническое перевооружение за счет широкого внедрения экспериментальных методов современной физики, радиоэлектроники, вычислительной техники. В настоящее время происходит как процесс стирания граней между физической, органической, неорганической и аналитической химией, так и рождение новых глав химической науки.

Химические исследования в СССР ведутся большими коллективами ученых, объединенных в институтах Академии наук СССР, Академий

наук союзных республик, вузах, институтах промышленности и заводских лабораториях.

По многим направлениям советская химическая наука занимает ведущие позиции в мировой науке и имеет хорошие перспективы дальнейшего развития, благодаря постоянному вниманию Партии и Правительства, выраженному в решениях XXIV съезда КПСС.

В настоящей статье дается краткий исторический очерк развития химии в нашей стране, главным образом в Академии наук СССР.

### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Развитие физической химии непосредственным образом связано с ее предысторией. Свое начало эта область ведет от М. В. Ломоносова, который предложил термин «физическая химия» для области науки, «объясняющей на основании положений и опытов физики то, что происходит в смешанных телах при химических операциях».

В дореволюционный период физическая химия в России развивалась главным образом в университетах (Москва, Петербург, Казань, Киев и др.). Положение существенно изменилось в советское время, когда наряду с университетскими центрами физико-химические исследования стали широко проводить в институтах Академии наук СССР, а также в ряде отраслевых научно-исследовательских учреждений.

Первым институтом физико-химического профиля был созданный в 1918 г. Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова. Основателем института и его директором на протяжении трех десятилетий был А. Н. Бах.

В Ленинградском физико-техническом институте, руководимом А. Ф. Иоффе, возникла в 20-е годы химическая физика, представляющая собой физику химических процессов.

Становлению этого направления способствовало развитие в середине 20-х годов основ электронной теории валентности Л. В. Писаржевского и выход в свет в 1927 г. монографии В. Н. Кондратьева, Н. Н. Семенова и Ю. Б. Харитона «Электронная химия». Крупнейшим центром кинетических исследований стал руководимый Н. Н. Семеновым Институт химической физики АН СССР, созданный в 1931 г. В последние годы разнообразные кинетические исследования проводятся в Институте кинетики и горения СО АН СССР, особенно в области исследования реакций горения, а также изучения строения координационных металлокомплексов.

В 1945 г. на базе лаборатории коллоидной электрохимии (основана в 1930 г. В. А. Кистяковским) был создан Институт физической химии АН СССР, где разрабатываются проблемы поверхностных явлений, теория хроматографии, проблемы коррозии, радиохимия, термодинамика, коллоидная химия.

Изучением теории электрохимических процессов, в частности электрохимии органических соединений, проблемами радиационной и квантовой химии, гидродинамики занимается основанный в 1958 г. А. Н. Фрумкиным Институт электрохимии АН СССР.

Одним из ведущих Институтов в области гетерогенного катализа является Институт катализа СО АН СССР.

В настоящее время практически ни одна отрасль химии и биохимии немыслима без применения физико-химических методов анализа и исследования химических веществ, их строения и свойств. Поэтому физико-химические исследования проводятся практически во всех институтах химического профиля. Среди них, например, Институт элементоор-

В последующие годы работами многих ученых была доказана распространенность разветвленно-цепных реакций.

Н. Н. Семенову принадлежит вывод об образовании больших концентраций свободных радикалов в цепных разветвленных процессах.

В связи с этим было выполнено большое число работ по определению концентраций свободных радикалов в цепных реакциях. В. Н. Кондратьевым на протяжении ряда лет были разработаны методы, позволявшие изучать свободные атомы и радикалы в условиях идущей реакции (метод линейчатого поглощения, метод каталитической рекомбинации). При помощи этих методов в реакциях горения  $H_2$  и  $CS_2$  были обнаружены атомы  $H$  и радикалы  $OH$  и  $COS$ .

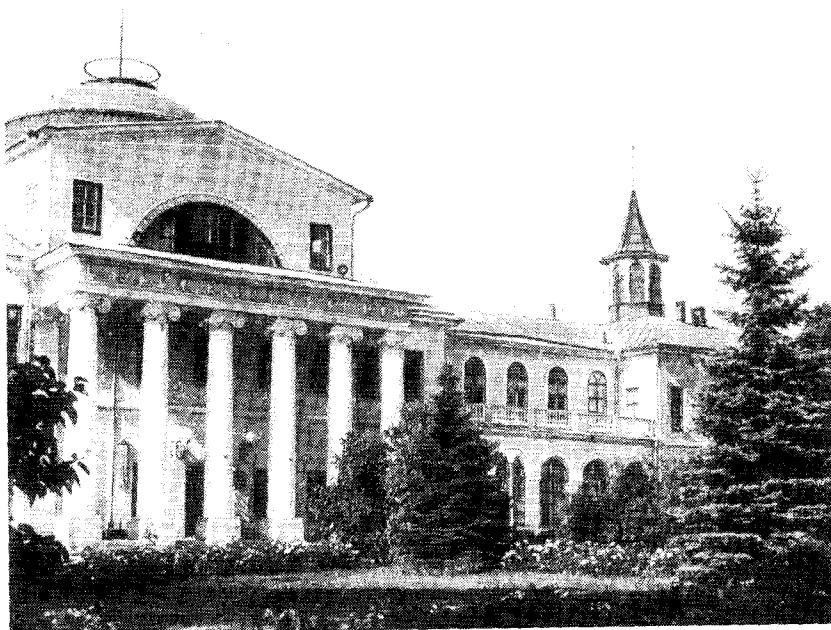


Рис. 2. Институт химической физики АН СССР, главное здание.

Было также обнаружено образование свободных радикалов  $SO$  в реакции медленного окисления  $H_2S$ . Оказалось, что концентрации обнаруженных частиц на много порядков превышают термодинамически равновесные концентрации в условиях опытов.

В 1944 г. Е. К. Завойский открыл замечательное явление электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Работы по широкому использованию ЭПР в химии были проведены В. В. Воеводским и его учениками и сотрудниками.

В конце 50—60-х гг. В. В. Воеводский и А. Б. Налбандян с помощью метода ЭПР зафиксировали образование атомов  $H$  и  $O$  в реакции горения водорода и ряд других свободных радикалов (рис. 3).

В. Н. Кондратьев применил метод электронного удара для исследования диссоциации частиц и впервые использовал масс-спектрометрию для исследования химических реакций. Позднее масс-спектрометрический метод был развит в работах В. Л. Тальрозе. Он же разработал метод диффузионного облака в потоке для изучения реакций атомов с молекулами в газовой фазе с целью определения констант скоростей этих

ганических соединений, где изучаются структуры и реакционная способность органических соединений методами ИК-, ЯМР-, ЭПР-спектроскопии; Институт органической химии, в котором Н. Д. Зелинским была создана теория органического катализа, развитая потом его учениками, и где были выполнены исследования А. А. Баландина в области гетерогенного катализа.

В Институте нефтехимического синтеза, созданном А. В. Топчиевым в 1958 г., изучается механизм многих нефтехимических процессов, полимеризационных процессов, физико-химия полимеров, в частности реология полимеров.

Институт общей и неорганической химии (основанный Н. С. Курнаковым) стал центром разработки физико-химических методов анализа.

Физико-химические методы изучения химических реакций широко используются в Институтах СО АН СССР (Институт органической химии), а также в Институте органической и физической химии им. А. Е. Арбузова (Казань), в Институте химии в г. Горьком и во многих других Институтах Академии наук СССР.

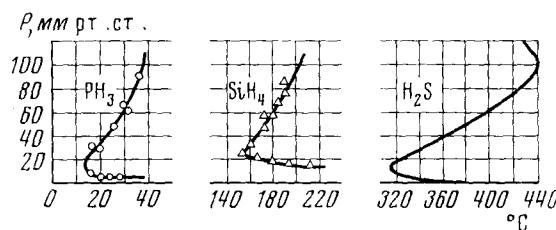
Среди Институтов физико-химического профиля Академии наук союзных республик известен старейший Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского АН УССР, занимающийся исследованием радикальных реакций, полимеризационных процессов, гетерогенного катализа.

### Цепные реакции и элементарные химические процессы

Одним из крупнейших достижений советской физической химии является создание теории разветвленных цепных реакций.

В конце 20-х годов Н. Н. Семенов, Ю. Б. Харитон, З. Ф. Вальта обнаружили, что воспламенение паров фосфора происходит лишь при достижении некоторого критического давления кислорода.

Рис. 1. Области цепного воспламенения фосфина, силана и сероводорода



Добавка инертного газа (аргон) позволяла наблюдать воспламенение при давлениях кислорода ниже критического.

Наряду с «критическим» давлением было открыто существование «критического» диаметра реакционного сосуда.

Н. Н. Семенов дал объяснение новым фактам, выдвинув идею о разветвленных цепных реакциях. Предполагалось, что реакция представляет собой цепной процесс, увеличение числа свободных радикалов происходит в элементарных стадиях, получивших название разветвлений цепи. Прогрессивное нарастание концентрации свободных радикалов в условиях, когда скорость реакции разветвления цепи превышает скорость обрыва, приводит к цепному самовоспламенению (рис. 1).

Цепное воспламенение представляет собой изотермический взрыв. Тепловыделение в этом процессе несущественно, так как взрыв происходит за счет прогрессивного нарастания числа активных центров.

реакций. Метод позволяет изучать реакции в отсутствие влияния стенок реактора.

Возможность гетерогенного зарождения цепей предположил в 1927 г. М. В. Поляков, а экспериментальное доказательство существования этого важного процесса в 1948 г. дал А. А. Ковальский с помощью разработанного им метода раздельного калориметрирования.

Следующий этап развития теории разветвленных цепных реакций связан с представлением о возможности вырожденных разветвлений цепи (Н. Н. Семенов).

В таких медленно развивающихся разветвленных реакциях предполагается образование сравнительно лабильного промежуточного вещества, распадающегося с некоторой вероятностью на свободные радикалы. Продуктами, обеспечивающими вырожденные разветвления цепи,

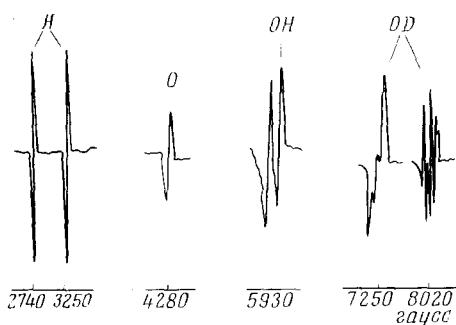


Рис. 3

Рис. 3. Спектры ЭПР атомов Н и О и свободных радикалов OH и OD в реакции окисления  $H_2$  и  $D_2$

Рис. 4. Интенсивность хемилюминесценции спонтанного (1) и индуцированного (лазерного) излучения (2)

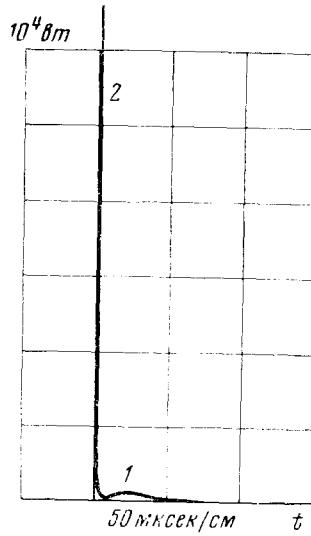
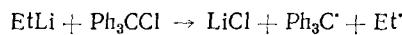


Рис. 4

являются, например, формальдегид в реакции высокотемпературного окисления метана или гидроперекиси при окислении органических веществ при температурах 100—150°.

Н. Н. Семенов высказал предположение о возможности образования свободных радикалов в актах бимолекулярного взаимодействия насыщенных молекул. Экспериментальное доказательство этого предположения дано А. Е. Шиловым и Ф. С. Дьячковским на примере взаимодействия трифенилметилхлорида с этиллитием. Методом ЭПР были зарегистрированы радикалы  $Ph_3C$ , образующиеся по реакции



В дальнейшем была установлена возможность протекания реакций  $RH + O_2 \rightarrow R\cdot + HO_2$ ,  $2RH + O_2 \rightarrow R\cdot + RO\cdot + H_2O$ ,  $ROOH + RH \rightarrow RO\cdot + R\cdot + H_2O$ .

Особенно характерными такого типа процессы оказались для реакций с участием молекулярного фтора. В реакции  $F_2 + HI \rightarrow F + HF + I$  А. Е. Шилов, Л. Ю. Русин и А. М. Чайкин обнаружили сильную хемилюминесценцию в видимой области спектра, которая могла быть обусловлена только образованием электронно-возбужденной молекулы  $IF^*$ . Методом ЭПР в этой реакции зарегистрировано образование сверхрывновесных концентраций атомарного иода. Методом диффузионных пламен определена константа скорости этой реакции, а также реакции  $F_2 + HBr$ .

Исследование цепных реакций газофазного фторирования  $H_2$ ,  $MeI$ , хлористого метиlena и т. д. позволило Н. Н. Семенову и А. Е. Шилову установить новый тип реакций разветвления цепей — энергетические разветвления. Смысл этого эффекта заключается в образовании в реакции продолжения цепи возбужденных молекул, способных распадаться с образованием свободных радикалов.

При взаимодействии водорода с фтором наряду с обычным излучением  $HF^* \rightarrow HF + h\nu$  имеет место стимулированное излучение, которое достигает 1—2% энергии химической реакции. Продолжительность импульса стимулированного излучения  $5 \cdot 10^{-6}$  сек, в то время как продолжительность хемилюминесценции  $5 \cdot 10^{-2}$  сек (рис. 4).

Созданный недавно лазер, использующий реакцию медленного окисления сероводорода, является первым примером химического лазера, весь рабочий процесс которого определяется только совокупностью химических элементарных реакций, а процессы «утечки» колебательной энергии за счет столкновений за время свечения практически не успевают осуществиться.

В 60-е годы начали широко пользоваться методом ударных труб, представляющих собой по существу идеальный импульсный реактор, в котором газ за счет быстрого изменения давления практически мгновенно разогревается до температур порядка тысячи и даже десятка тысяч градусов. Длительность температурного импульса лежит в пределах  $10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-3}$  сек, практически отсутствует влияние поверхности.

Изучены элементарные процессы возбуждения колебаний и диссоциации двухатомных молекул: галогенов, кислорода, азота, окиси углерода (С. А. Лосев); многоатомных молекул — углеводородов, нитросоединений (А. А. Борисов, В. Г. Кнорре); а также процессы электронного возбуждения и ионизации с участием атомов и радикалов (С. М. Когарко и И. С. Заслонко). На примере разложения  $NH_3$  и  $N_2O$  удалось непосредственно показать существование и основные особенности «энергетических» ценных процессов, наличие критических условий для автоускорения реакции за счет неравновесного распределения внутренней энергии реагентов.

В качестве носителя цепи при распаде  $NH_3$  выступают колебательно-возбужденные молекулы  $N_2^*$ , которые при столкновениях с исходными молекулами резонансно передают им колебательную энергию, увеличивая тем самым скорость распада.

На рис. 5 показана ударная труба, на которой Г. Б. Манелисом и А. П. Генич была сделана работа по разложению аммиака в ударных волнах.

Развитие представлений о цепном механизме реакций крекинга углеводородов и исследование кинетики и механизма элементарных стадий связано с работами В. В. Воеводского и А. Д. Степуховича.

Теория активированного комплекса была использована для интерпретации механизма большого числа элементарных химических реакций. А. Д. Степухович рассчитал стерические факторы многих бимоле-

кулярных реакций. Е. А. Шилов и Я. К. Сыркин ввели представления об образовании циклических (четырех- и шестичленных) переходных комплексов в бимолекулярных реакциях.

Недавно В. И. Гольданским была подробно рассмотрена общая теория туннельных переходов в кинетике химических реакций при максвелловском распределении взаимодействующих молекул по энергиям. Получен критерий, характеризующий температуру, ниже которой туннельные переходы преобладают над барьерными. Показана возможность обратного температурного коэффициента скорости реакции бла-

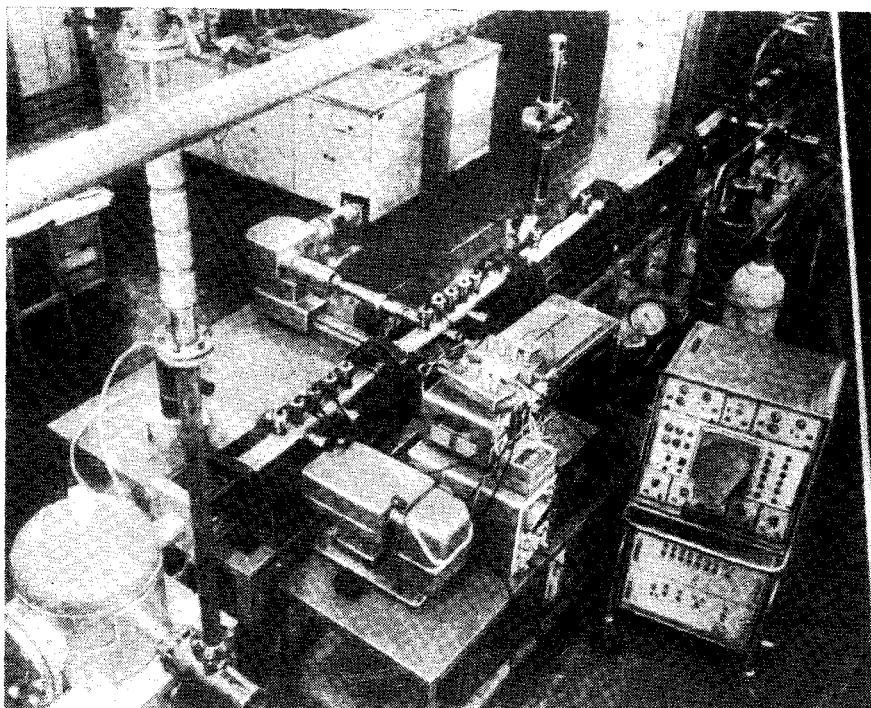


Рис. 5. Установка для исследования элементарных химических процессов в ударной трубе

годаря квантовым эффектам в безбарьерных переходах типа обратной спонтанной предиссоциации. В качестве экспериментального подтверждения возможности подбарьерного перехода можно рассматривать недавно открытое явление квантового низкотемпературного предела скорости химической реакции в процессе радиационно-индуцированной твердофазной полимеризации формальдегида. Оказалось, что скорость роста полимерной цепи, инициированной  $\gamma$ -излучением  $^{60}\text{Co}$  при 80—150° К, подчиняется закону Аррениуса, однако при дальнейшем понижении температуры наблюдается сильное отклонение от закона Аррениуса. При 10° К экспериментально определенная скорость прироста одного звена цепи на много порядков превышает рассчитанную путем экстраполяции. Таким образом, оказалось, что вместо полного замораживания процессов, при температурах, близких к абсолютному нулю, существует некоторая измеримая предельная скорость экзотермиче-

ской реакции, возможно обусловленная возрастанием роли туннельных переходов при сверхнизких температурах.

В последние годы в работах Е. Е. Никитина теория элементарного акта химического превращения получила дальнейшее развитие применительно к описанию кинетики неравновесных процессов, важных в условиях высоких температур и высокого вакуума (например, в верхних слоях атмосферы). Предложенная им теория неравновесного распада двухатомных молекул учитывает зависимость вероятности колебательных переходов от колебательного квантового числа.

Создана обобщенная статистическая теория мономолекулярных реакций, которая исходит из допущения, что в активной молекуле полная энергия статистически перераспределяется по активным степеням свободы, и включает как частный случай все другие теории мономолекулярных реакций.

Теоретические расчеты колебательных температур и констант скоростей для реакций диссоциации некоторых малых молекул в условиях неравновесного распределения энергии выполнены Н. М. Кузнецовым.

Предложены новые экспериментальные методы для изучения элементарных актов химического взаимодействия.

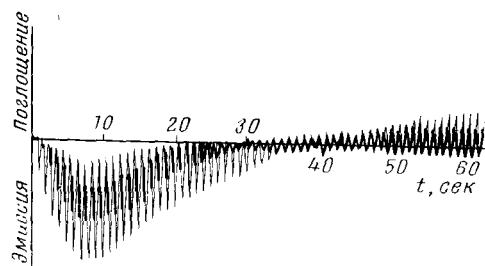


Рис. 6. Кинетика поляризации протонов нитробензола

Для изучения механизма химических реакций широко применяется метод проведения реакций при сверхвысоких давлениях, сравнимых с внутренним давлением, когда изменение давления приводит к изменению эффективного объема реакции. Это позволяет проверять гипотетические модели активированного комплекса. М. Г. Гоникберг изучил влияние давления на пространственно-затрудненные реакции и на процессы полимеризации. Кинетические измерения при высоких давлениях в различных растворителях позволили изучить сольватацию активированного комплекса.

Для исследования кинетики быстрых неизотермических реакций Ю. Н. Рябинин предложил метод адиабатического расширения и сжатия газов. Позднее этот метод был применен для количественного изучения процессов (скорость охлаждения газовой смеси при этом достигала  $10^6$ — $10^7$  град/сек).

Нашла применение методика измерения констант скорости элементарных реакций с помощью водородного мазера. Она основана на измерении скорости реакции по изменению спинового состояния водорода при взаимодействии атомов водорода с непарамагнитными молекулами (В. Л. Тальрозе).

Изучение химически индуцированной динамической поляризации ядер продуктов реакций в магнитном поле позволяет исследовать механизм радикальных реакций.

Метод основан на том, что в радикальных реакциях, идущих в магнитном поле, создается преимущественная ориентация ядерных спинов в молекулах продуктов (химически индуцированная динамическая поляризация ядер) и в спектре ЯМР обнаруживается либо аномально большое поглощение, либо излучение радиочастотной энергии.

На рис. 6 представлена полученная А. Л. Бучаченко и Э. Т. Липмаа кинетика изменения сигнала ЯМР (т. е. кинетика ядерной поляризации) протонов нитробензола, образующегося в реакции тетрафторбората — *p*-нитрофенилдиазония с метилатом натрия.

Была развита количественная теория динамической поляризации ядер.

Обнаружено интересное явление влияния магнитного поля на соотношение продуктов в реакциях, протекающих с участием свободных радикалов. Так, при переходе от магнитного поля 0,5 э (магнитное поле земли) к полям до 25 000 э соотношение выходов продуктов реакции фторбензоилхлорида с *n*-бутиллитием меняется на 37% (Ю. Н. Молин).

В. И. Гольданский создал новый «позитрониевый» метод изучения кинетики быстрых химических реакций в газовой и конденсированной фазах. По наблюдению времени жизни позитрония и интенсивности долгоживущей компоненты в аннигиляции определяются константы скоростей реакций образования атомов позитрония, а также константа скорости процессов возбуждения электронных уровней молекул.

Разработан новый радиоспектроскопический метод — метод спинового эха, возникающего при воздействии на образец переменной СВЧ-мощности (серия кратковременных импульсов). Разрешающая способность метода на 1—2 порядка превосходит метод ЭПР при исследованиях сверхтонких взаимодействий (Ю. Д. Цветков, Д. Г. Семенов).

В работах В. И. Гольданского получило развитие применение  $\gamma$ -резонансной спектроскопии для исследования химических реакций.

Использование мессбауэровской спектроскопии позволило измерить скорость внутримолекулярного переноса электрона. Оказалось, что при радиоактивном превращении  $^{57}\text{Co}$  в соединениях  $^{57}\text{Co}_m^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_n$  и  $\text{Fe}_m^{\text{II}}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_n$  время внутримолекулярного переноса электрона составляет  $(1-2) \cdot 10^{-8}$  сек.

В связи с практической важностью неравновесных процессов появилась необходимость экспериментального исследования элементарных реакций в условиях, когда химическое взаимодействие двух частиц происходит изолированно и не сопровождается эффектами дезактивации молекул или вторичными химическими реакциями за счет соударений с другими молекулами. Изучение реакции в таких условиях открывает, кроме того, новые возможности для исследования динамики элементарного акта. Разработка таких методов исследования химических реакций привела к созданию установок со скрещенными молекулярными пучками. Давление в камере рассеяния до  $10^{-6}$ — $10^{-7}$  тор исклучает «фоновое» столкновение частиц, так как любая частица в этих условиях претерпевает в зоне рассеяния не более одного соударения. Вакуум в детекторе, куда попадают продукты реакции, поддерживается на уровне  $10^{-9}$ — $10^{-10}$  тор. На рис. 7 представлена установка, предназначенная для исследования элементарных процессов в молекулярных пучках.

Ю. Б. Харитон и Я. Б. Зельдович разработали цепную теорию деления урана.

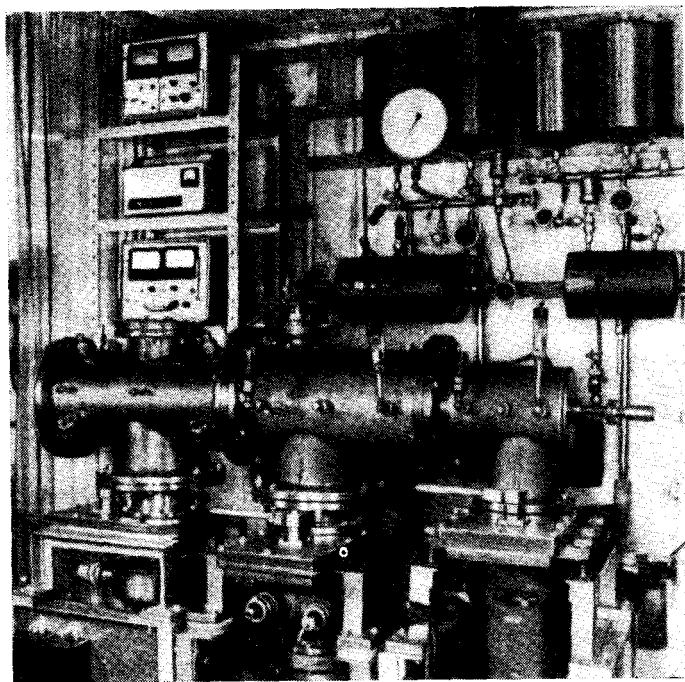


Рис. 7. Установка для изучения элементарных химических реакций методом молекулярного пучка

### Цепные реакции в жидкой фазе

В конце прошлого столетия А. Н. Бахом была создана перекисная теория процессов медленного окисления. Эта теория неоднократно подтверждалась на практике. В последние годы кинетические методы дали возможность расширить представления о химическом механизме окисления органических соединений в жидкой фазе.

Открыты новые типы элементарных реакций (в частности, предложены новые типы реакций разветвления и зарождения цепей), измерены константы скорости различных элементарных стадий процесса, на количественном уровне изучены процессы каталитического и ингибиционного окисления (Н. М. Эмануэль, И. В. Березин, Д. Г. Кнорре, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Э. А. Блюмберг, В. Я. Шляпинтох, Г. Е. Заиков, Н. И. Мицкевич, Р. В. Кучер, Б. К. Зейналов и др.).

Показано, что так же как и в газофазных реакциях, большую роль в жидкофазных процессах окисления играют гетерогенные реакции, установлено влияние растворителя на отдельные элементарные реакции, выяснена роль специфической и неспецифической сольватации реагентов в гомолитических реакциях. Выдвинуты и развиты представления о стимулировании медленных цепных реакций окисления, предложен прием газового инициирования «слабыми» радикалами ( $O_3$ ,  $NO_2$  и др.).

В. Я. Шляпинтох и Р. Ф. Васильев изучили явления хемилюминесценции, сопровождающей процессы окисления. Показано, что хемилюминесценция в реакциях окисления углеводородов возникает в акте рекомбинации свободных перекисных радикалов. Измерения хемилюминесценции

позволяют определять константы скорости рекомбинации радикалов (при выполнении условия нестационарности), реакции радикалов с молекулами и ингибиторами радикальных реакций.

При изучении действия ингибиторов на реакции медленного окисления было обнаружено существование критических явлений, свидетельствующее о цепном разветвленном характере этих процессов (А. Б. Гагарина) (рис. 8).

В результате изучения механизма явления синергизма, возникающего при введении в окисляющую среду смеси ингибиторов, предложена реакция радикального взаимодействия ингибиторов, приводящая к восстановлению более эффективного ингибитора (Г. В. Карпухина).

Исследованы закономерности реакций жидкофазного окисления в открытых системах как научная основа непрерывных процессов химической технологии (И. П. Скибида).

В начале нынешнего столетия в работах Н. А. Шилова была развита теория химической индукции. В своей монографии «О сопряженных реакциях окисления» Шилов ввел представление о том, что химическая индукция (ускорение химической реакции за счет самопроизвольно протекающей в системе другой реакции) обусловливается образованием промежуточных веществ, участвующих в обеих стадиях процесса.

По существу Н. А. Шилов первым привлек внимание к тому, что окисительно-восстановительные реакции представляют собой сложные многостадийные процессы, идущие с образованием промежуточных продуктов.

На принципах совместного окисления в применении к медленным цепным реакциям окисления основан предложенный недавно метод получения окиси пропилена при окислении смеси пропилена с ацетальдегидом. Образующийся при окислении ацетальдегида гидроперекисный радикал служит эпоксидирующим агентом в реакции с пропиленом.

Плодотворным оказалось применение кинетических методов для описания развития во времени ряда биологических процессов, таких как злокачественный опухолевый рост, старение, радиационное поражение, действие химических и физических факторов окружающей среды на живые организмы.

Выявлены кинетические параметры, позволяющие количественно оценивать эффективность различных методов терапии опухолевых заболеваний.

Открыто явление увеличения содержания свободных радикалов в опухолевой ткани в начальный период роста опухоли. Эта зависимость имеет экстремальный характер — максимум содержания свободных радикалов наблюдается раньше, чем достигается максимальная скорость роста опухоли.

Найден класс веществ, обладающих антиканцерогенным действием, способных уменьшать масштабы вредных воздействий химических загрязнений окружающей среды на организм, увеличивающих продолжительность жизни экспериментальных животных, обладающих радиозащитными свойствами. Все эти вещества являются ингибиторами свободно-радикальных процессов.

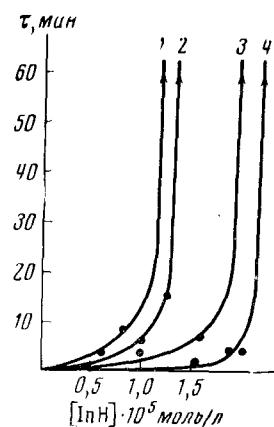


Рис. 8. Зависимость периода индукции окисления этилбензола от концентрации ингибиторов:  
1 — дифениламин; 2 — N-фенил-β-нафтиламин;  
3 — β-нафтол; 4 — 4-α-нафтол

### Гомогенный катализ

Одним из первых исследователей гомогенного катализа в России является Е. И. Шпитальский, который еще в начале нашего столетия развивал основную теоретическую концепцию гомогенного катализа — образование активных промежуточных продуктов. В отличие от Я. Ванта-Гоффа и С. Аррениуса, он предполагал образование не одного, а нескольких промежуточных комплексов катализатор — субстрат разного состава, с разной константой устойчивости и разной реакционной способностью (вплоть до комплексов, дезактивирующих катализатор). Эта теория позже получила убедительное экспериментальное подтверждение. Были выделены промежуточные продукты разложения перекиси водорода молибдатами или вольфраматами (permолибдаты и первольфраматы) и др.

Образование молекулярных комплексов соединений металлов переменной валентности с гидроперекисями (в процессах катализитического распада) и их роль в катализе количественно подтверждены с помощью кинетических и спектроскопических методов в работах З. К. Майзус и И. П. Скибицы.

Е. А. Шилов установил определяющую роль  $\pi$ -комплексов как промежуточных частиц в различных реакциях с участием олефинов. При изучении кислотного катализа (в частности катализа кислотами Льюиса  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  и т. д.) Н. М. Чирков сделал вывод об образовании активных промежуточных  $\pi$ -комплексов олефинов с  $\text{H}^+$ .

Образование  $\pi$ -комплексов  $\text{PdCl}_2$  с олефинами в реакции получения альдегидов рассматривалось в работах Я. К. Сыркина и И. И. Моисеева. Ими же использованы явления типа синергизма, возникающие в смесях нескольких катализаторов, в реакции окисления этилена в ацетальдегид в присутствии каталитической системы  $\text{PdCl}_2\text{—CuCl}_2$ .

А. И. Шатенштейн предложил новый кинетический метод определения силы очень слабых кислот и оснований (например, углеводородов), в связи с чем были пересмотрены традиционные взгляды на кислоты и основания.

Начиная с 50-х годов большое значение приобрело изучение металлокомплексного катализа, тесно смыкающегося с катализом ферментами.

Металлоорганические комплексы, в особенности  $\pi$ -аллильные, используются в качестве катализаторов стереоспецифической полимеризации (Б. А. Долгоплоск).

Изучению механизма ферментативного катализа, исследованию роли лиганда и металла в различного типа реакциях (окислении аскорбиновой кислоты, разложении перекиси водорода и др.), выяснению тонкого химического механизма катализа посвящены работы Л. А. Николаева и А. П. Пурмаля.

В последнее время возрос интерес к проблеме каталитической фиксации малых молекул — активации кислорода,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  с помощью каталитических систем.

М. Е. Вольгин и А. Е. Шилов в 60-х годах открыли явление каталитической фиксации азота, приводящей к образованию гидразина и аммиака (рис. 9). Эффективной каталитической системой в щелочных водных и водно-спиртовых средах являются соединения двухвалентного ванадия в присутствии солей  $\text{Mg}$ . Выход аммиака и гидразина растет с ростом соотношения  $\text{Mg}/\text{V}$ . Изучен процесс фиксации  $\text{CO}_2$  комплексами переходных металлов VIII группы.

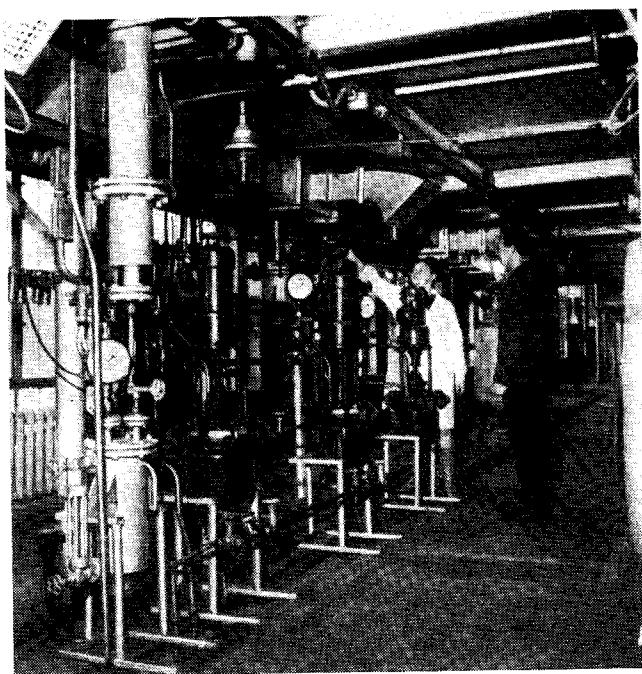


Рис. 9. Опытная установка для синтеза гидразина из молекулярного азота и воды



Рис. 10. Лабораторный корпус Сектора кинетики и катализа ИХФ АН СССР

Показано, что при совместном окислении углеводородов и соединений металлов в органических растворителях углеводороды (циклогексан, парафины) окисляются до спиртов с одновременным изменением валентности металла.

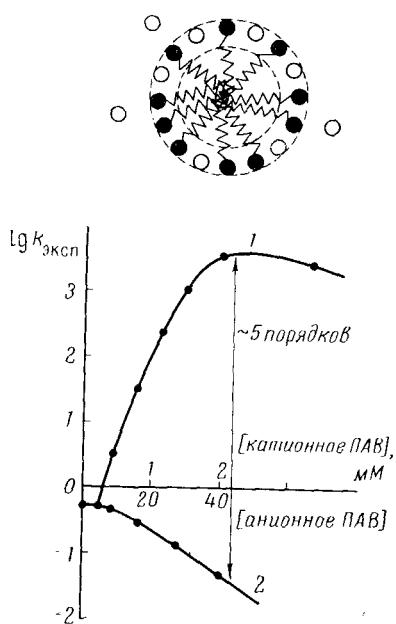


Рис. 11. Мицеллярный катализ. Влияние катионного (1) и анионного (2) поверхностно-активных веществ на константу скорости реакции ацилирования. В верхней части рисунка — схема образования мицелл

Новый тип катализа — мицеллярный катализ — открыл И. В. Березин. Явление заключается в сильном (на несколько порядков) изменении скорости органических реакций в водных растворах под влиянием поверхностно-активных веществ за счет солюбилизации реагентов мицеллами поверхностно-активных веществ (рис. 11).

В работе Д. Г. Кнорре, Л. Г. Чуцкиной и Н. М. Эмануэля установлена «двойственная функция» катализатора, заключающаяся в том, что при достаточно больших концентрациях солей металлов переменной валентности их катализитические свойства перестают проявляться и «катализатор» начинает ингибировать процесс. Изучается зависимость ингибирующих свойств от состава хелатного узла, окислительно-восстановительных потенциалов, электронной плотности на центральном атоме хелатного узла, проводится выделение и изучение свойств продуктов превращения металлокомплексов.

### Гетерогенный катализ

В области исследования гетерогенно-катализических реакций были проведены многочисленные работы по подбору новых эффективных катализитических систем. В начале 20—30-х гг. В. Н. Ильин начал широкое исследование окислов металлов в качестве гетерогенных катализаторов. Н. Д. Зелинский открыл универсальные катализаторы гидрирования и дегидрогенизации, такие как никель на глиноземе и платина на угле. В 1928 г. С. В. Лебедев предложил смешанный цинк-алюминиевый катализатор для синтеза дивинила из этилового спирта. Исследовано катализитическое действие полупроводниковых катализаторов, в частности германия (С. З. Рогинский, О. В. Крылов).

В связи с изучением гетерогенно-катализических реакций большое значение имели исследования адсорбции и хемосорбции. Разработана теория катализа и хемосорбции на неоднородных поверхностях (С. З. Рогинский, О. М. Тодес).

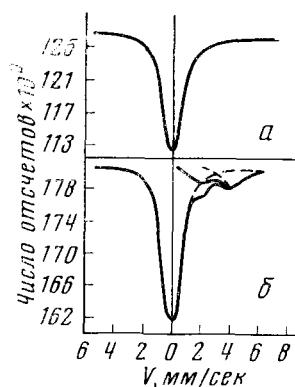
Корреляционную зависимость между энергией активации и теплотой адсорбции установил М. И. Темкин.

Основы физической сорбции на пористых телах изучены М. М. Дубининым.

Предложены различные методы исследования структуры, свойств и активности катализаторов. Наряду с обычно используемым рентгенографическим анализом в практику гетерогенного катализа были введены электронографический и магнитный методы, седиментационный анализ, микрозвешивание.

Определение удельной поверхности с помощью изотерм адсорбции паров бензола или  $CCl_4$  в динамических условиях предложил А. М. Рубинштейн. Для измерения удельной поверхности катализатора используется метод смещения структурных кривых для сорбированного газа и измерение работы сорбции газа (пара) (М. М. Дубинин и А. В. Киселев).

Рис. 12.  $\gamma$ -Резонансные спектры оловомолибденового катализатора: *а* — исходный образец; *б* — образец после адсорбции кислорода и пропилена при  $200^\circ$ ,  $V$  — относительная скорость движения источника



лев). А. А. Баландин и Х. М. Миначев применили для определения удельной поверхности различные физико-химические методы (электрохимические, хроматографические).

Теоретические расчеты энергии адсорбции сложных молекул на кристаллических поверхностях выполнены А. В. Киселевым. А. Н. Фрумкин и А. И. Шлыгин предложили изучать механизм гидрирования по кривым заряжения электродов-катализаторов. Это дало возможность количественно исследовать адсорбцию водорода на поверхности металлов (платины).

Развитие новейших физико-химических методов позволило в плотную подойти к исследованию свойств частиц, адсорбированных на поверхности катализатора.

В. В. Воеводским методом ЭПР была изучена структура активных центров, показано неравномерное распределение активных центров (радикалов и ионов) на поверхности твердых тел. С помощью  $\gamma$ -резонансной спектроскопии недавно был обнаружен ион-радикал  $O_2^-$ , адсорбированный на поверхности (рис. 12).

Большие возможности для исследования механизма гетерогенных химических реакций открыли кинетические изотопные методы (С. З. Рогинский, М. Б. Нейман).

Созданная А. А. Баландиным мультиплетная теория катализа предполагает структурное и энергетическое соответствие кристаллической решетки катализатора с молекулой реагирующего вещества. Существенным для катализа является образование при участии активных центров катализа (мультиплетов) поверхностных комплексов. За процессом физической адсорбции на поверхности катализатора следует перемещение молекулы по поверхности и образование мультиплетного комплекса при

спределенной ориентации молекул реагирующих веществ и активных центров катализатора. Перераспределение связей в таком комплексе приводит к образованию конечных продуктов. Схемы мультиплетной теории, основанные на большом экспериментальном материале, объясняют практически все пути катализитического превращения углеводородов.

Теория активных ансамблей применительно к нанесенным катализаторам была предложена Н. И. Кобозевым. Основу этой теории составляет положение о том, что активным в катализе является не один атом, а группировка из определенного числа атомов катализатора. Такие группировки могут образовываться за счет миграции атомов по поверхности катализатора.

Вопросам химизма гетерогенно-катализитических реакций посвящено большое число работ Г. К. Борескова, К. В. Топчиевой, В. А. Ройтера и др. Г. К. Боресков предложил принять за меру активности гетерогенных катализаторов скорость химического превращения, отнесенную к единице активной поверхности катализатора, т. е. ввел понятие об удельной катализитической активности. В его работах рассматривается взаимное влияние катализатора и субстрата на свойства катализитической системы, которое может приводить к сильной зависимости активности катализатора не только от степени превращения реагентов, но и от начальной их концентрации.

С. З. Рогинский предложил новую классификацию катализаторов, связывающую активность катализатора с характером взаимодействия между катализатором и субстратом. Катализаторы подразделяются на две группы — проводники электрического тока (металлы и полупроводники) и непроводящие тела (ионные кристаллы, гели). Эта классификация проверена на многих процессах окисления (С. Ю. Елович, Л. Я. Марголис, Г. М. Жаброва).

В создании теории элементарного акта гетерогенного катализа важную роль сыграла электронная теория Л. В. Писаржевского. Согласно его представлениям в окислительно-восстановительных реакциях принимают участие электроны катализатора.

В современной форме электронная теория катализа была сформулирована Ф. Ф. Волькенштейном. В соответствии с этой теорией в процессах хемосорбции принимают участие свободные электроны и дырки полупроводника, играющие роль свободных валентностей. Реакционная способность хемосорбированной молекулы зависит от формы хемосорбции (валентно-насыщенная, радикальная или ионно-радикальная форма).

Н. Н. Семенов, В. В. Воеводский и Ф. Ф. Волькенштейн предложили цепную теорию гетерогенного катализа, базирующуюся на электронной теории и на представлениях о роли гетерогенных факторов в процессах образования и гибели радикалов. Эта теория предполагает возможность протекания реакции на поверхности гетерогенных катализаторов по цепному механизму.

В последнее время О. М. Полторак развила представление о цепях перераспределения связей, которое использовано для теоретического анализа разнообразных катализитических процессов. Теория цепей перераспределения связей положена в основу единого подхода при описании механизмов гомогенного, гетерогенного и ферментативного катализа.

Работами А. А. Баландина, Д. А. Франк-Каменецкого, Г. К. Борескова, Я. Б. Зельдовича, М. Г. Слинько, О. М. Тодеса, Д. В. Сокольского, Г. И. Панченкова, М. Ф. Нагиева, И. И. Иоффе, С. Л. Кипермана в практику гетерогенного катализа введены методы расчета порядка реакций, констант и энергии активации гетерогенных реакций в реакторах идеального смешения и вытеснения, изучены макрокинетика реакций в

кипящем слое, статистические методы исследования кинетики гетерогенных реакций.

Безградиентные методы проведения химических реакций (в условиях идеального смешения), предложенные М. И. Темкиным, нашли применение при изучении кинетики гетерогенных реакций.

Разработаны оригинальные мембранные катализаторы, позволяющие сочетать в одном аппарате различные процессы — дегидрогенизацию, дегидроциклизацию, гидрогенизацию и др. (В. М. Грязнов, В. С. Смирнов).

Роль гетерогенных катализаторов и механизм их действия в жидкофазных процессах на примере реакций окисления и распада гидроперекисей исследуют Э. А. Блюмберг, Ю. Д. Нориков, Я. Б. Гороховатский. Показано участие гетерогенного катализатора в реакциях зарождения, разветвления и обрыва цепи окисления, а также влияние на направление распада гидроперекиси.

Каталитические свойства гетерогенных катализаторов могут быть изменены с помощью донорно-акцепторной модификации катализатора газовыми добавками.

### Тепловой взрыв, горение, детонация

Исключительно важное теоретическое и практическое значение сыграла теория теплового воспламенения в экзотермических реакциях, сформулированная Н. Н. Семеновым и впоследствии развитая в работах его школы. Природа теплового воспламенения, возникающего как следствие преобладания выделения тепла в системе над теплоотводом, проявляется в экспоненциальном росте скорости реакции с ростом температуры в сосуде и соответствующем росте температуры.



Рис. 13. Институт химической кинетики и горения СО АН СССР

Теория теплового взрыва была развита и уточнена О. М. Тодесом и Д. А. Франк-Каменецким. Были определены условия воспламенения для сосудов различной геометрической формы с учетом уравнения теплопроводности. Эти условия позволяют с хорошей точностью рассчитывать температуры воспламенения различных веществ.

Теории распространения пламени, детонации и пределов детонации развиты Я. Б. Зельдовичем, К. И. Шелкин, Я. К. Трошин и др. исследовали специфические режимы горения и показали влияние движения газа, вызванного расширением продуктов горения, на скорость распространения пламени. Проводились исследования процесса горения легкого топлива в двигателях. На основе этих работ А. С. Соколик и А. И. Воинов предложили новый способ организации процесса горения в двигателе — форкамерно-факельное зажигание. Дальнейшее развитие форкамерно-факельного зажигания принадлежит Л. А. Гусаку.

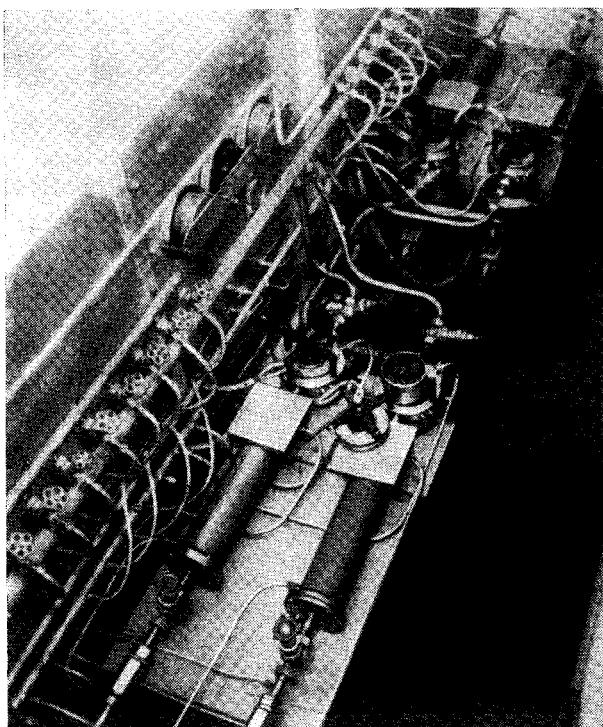


Рис. 14. Установка для синтеза тугоплавких неорганических соединений методом СВС

Работы по изучению кинетики разложения конденсированных взрывчатых веществ (ВВ) были начаты в 29—30-х гг. С. З. Рогинским. Совместно с О. М. Тодесом им разработана статистическая теория кинетики топохимических и кристаллизационных процессов. Кинетика распада ВВ изучалась в работах Ю. Б. Харитона и А. Ф. Беляева. Был вскрыт механизм взрыва ВВ под действием удара и сформулирован принцип, определяющий условия устойчивой детонации.

Широкую известность приобрело открытие А. Ф. Беляева, показавшего, что горение ВВ происходит в газовой фазе после их испарения.

Многочисленные исследования механизма теплового взрыва выполнили П. Ф. Покил, А. Я. Апин, А. А. Андреев, Ф. И. Дубовицкий, В. К. Боболев, Б. П. Жуков, А. Г. Мержанов. М. А. Садовский изучил строение, механизм образования и распространения ударных волн. Исследовано механическое действие ударной волны в воздухе, зависимость максимального давления в волне от веса заряда и расстояния от места взрыва.

Сферическую детонацию, нашедшую применение в сейсмической разведке, изучил С. М. Когарко.

А. Г. Мержанов разработал новый метод получения тугоплавких соединений (нитридов, карбидов металлов III—VI групп) «самораспространяющийся высокотемпературный синтез» (СВС), изучена новая форма распространения очага химической реакции, спиралевидное движение очага горения по поверхности образца. В настоящее время уже созданы реакторы, позволяющие получать значительные количества карбида титана, дисульфида молибдена (рис. 14). А. Н. Дремин показал, что воздействием сильных ударных волн на различные вещества можно получать новые кристаллические модификации веществ.

### Химия высоких энергий

Эта область науки посвящена исследованию кинетики, механизма и практического приложения реакций, в которых энергии отдельных атомов, молекул, радикалов превышают энергии теплового движения, а зачастую и энергии химических связей. В результате возникают новые, своеобразные механизмы химических реакций, мало вероятные в равновесных системах при обычных температурах.

Исследования в области радиационной химии начаты в работах В. А. Каргина, В. В. Воеводского, С. С. Медведева, Н. А. Бах и др. В настоящее время разрабатываются теоретические основы радиационной химии: изучаются элементарные процессы в газовой и конденсированной фазах, природа и свойства короткоживущих промежуточных продуктов радиолиза (сольватированных электронов, ионов, свободных радикалов, возбужденных молекул), кинетика и механизм радиационно-химических реакций в гомогенных системах, особенности радиационной полимеризации, проблемы радиационного модифицирования и радиационно-химической защиты различных материалов и т. д.

Открыты ионно-молекулярные реакции органических соединений (В. Л. Тальзее), предложены и разработаны методы радиационного сшивания полиолефинов, модифицирования полимерных, пористых и других материалов (В. Л. Карпов, Х. У. Усманов, А. М. Кабакчи, Э. Э. Финкель, Б. Л. Цетлин), развита теория радиационно-химического окисления органических соединений (Н. А. Бах), газовых и гетерогенных радиационно-химических реакций (С. Я. Пшежецкий), радиационной полимеризации (А. Д. Абкин, В. И. Гольданский, В. Л. Тальзее), радиолиза воды и водных растворов (П. И. Долин, М. А. Проскурнич, Б. В. Эршлер, А. К. Пикаев, Л. Т. Бугаенко). Обнаружена стабилизация гидратированного электрона в замороженных водных растворах (А. К. Пикаев), разработаны принципы химической дозиметрии ионизирующих излучений (С. В. Стародубцев, А. М. Кабакчи).

Теоретические исследования послужили основой для развития прикладной радиационной химии. Сейчас уже разработаны процессы получения биоразлагаемого сульфоната (Р. В. Джагацпания), синтеза теломеров этилена с четыреххлористым углеродом (А. А. Беэр), получения полигитетеросилоксановой изоляционной ленты и резиностеклоткани (И. Я. Поддубный и др.).

Обнаружено уникальное явление снижения на несколько порядков коэффициента сухого трения при облучении труящихся неметаллических поверхностей небольшим потоком короткопробежного излучения (В. Л. Тальзее, А. Н. Пономарев, А. А. Силин, Е. М. Духовской).

Новым разделом химии высоких энергий являются экспериментальные и теоретические исследования в области низкотемпературной пла-

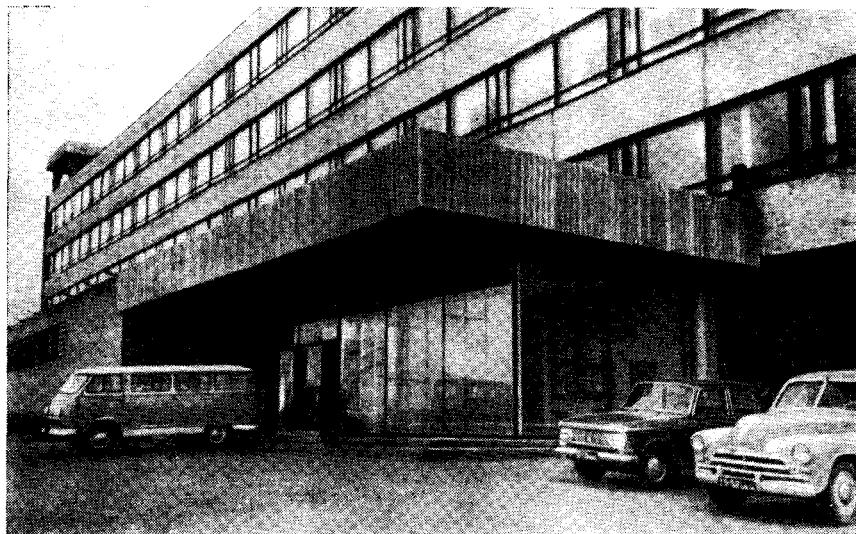


Рис. 15. Радиохимический корпус Института физической химии АН СССР

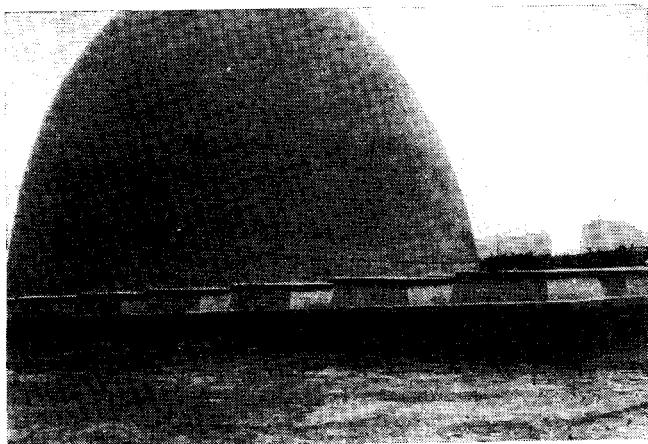


Рис. 16. Линейный ускоритель электронов Института физической химии АН СССР

мы. Сформулированы общие принципы неравновесной кинетики и даны основные ее уравнения (Л. С. Полак, Д. И. Словецкий, Ю. А. Колбановский). Разработаны научные основы плазмохимической технологии, характерными чертами которой являются малое время реакции ( $10^{-5}$  —  $10^{-3}$  сек.), высокая степень превращения, чистота получаемых продуктов и, в ряде случаев, возможность осуществления труднореализуемых процессов. Плазмохимические методы используются для получения ацетиlena, пигментной двуокиси титана, материалов для микроэлектроники и других продуктов.

Показано, что ударная волна является новым методом стимулирования и осуществления химических превращений; возникло новое направление химии — химия ударных волн, которая изучает превращения конденсированных веществ, произошедшие в результате ударного сжатия. Эти работы, начатые Ю. Н. Рябининым, получили развитие в рабо-

так В. И. Гольданского, А. Н. Дремина, П. А. Ямпольского, С. С. Богданова, Г. А. Агадурова, О. Н. Бреусова.

В результате ударного сжатия получены фазы высокого давления — алмаз и вюрцитоподобный нитрид бора (B—BN). На основе последнего получены особо прочные поликристаллы, пригодные для изготовления высококачественного режущего инструмента с наилучшими в настоящее время характеристиками.



Рис. 17. Установка для изучения процессов радиационной сополимеризации в Институте физической химии АН СССР

Обнаружено явление полимеризации, показана возможность сшивания макромолекул под воздействием ударных волн с образованием пространственной сетки.

Одним из важных разделов химии высоких энергий является ядерная химия — исследования химических последствий ядерных процессов (ядерные реакции, радиоактивный распад) и исследование в области химии новых атомов, своеобразных систем, возникающих при воздействии на вещества позитронов и различных мезонов. Высокая и специфическая реакционноспособность горячих частиц, возникающих в результате ядерных процессов, является предметом исследований А. Н. Несмеянова, А. Н. Мурина, В. Д. Нефедова, Б. Г. Дзантиева, Т. В. Цецхладзе и др. Установлены пути химической стабилизации горячих атомов трития, углерода, азота, серы, галоидов, некоторых металлов в

органических и неорганических средах, в газовой и конденсированных фазах. Результаты этих работ открывают новые пути синтеза меченых соединений и концентрирования радиоизотопов.

Изучены различные типы химических реакций позитрония, создана физическая химия позитрона и позитрония (В. И. Гольданский, В. П. Шанторович).

Основы физической химии мюония заложены в трудах В. Г. Фирсова, И. И. Гуревича, В. Г. Носова.

Положено начало работам по химии мезоатомов и мезомолекул (Ю. Д. Прокошкин, Л. И. Пономарев).

### Фотохимия

Изучение химических реакций, происходящих под действием света, имеет большое значение для теории химических процессов и для решения проблем фотосинтеза, фоторецепции, фотографии, светостабилизации полимерных материалов и др.

В работах П. П. Лазарева впервые было проведено исследование обесцвечивания красителей.

Основополагающие фотохимические исследования были выполнены А. Н. Терениным. Предложенная им гипотеза о триплетной природе метастабильных состояний органических молекул, обусловливающих их фосфоресценцию, получила многочисленные экспериментальные подтверждения. Изучены свойства триплетных состояний и выявлена их роль в различных фотохимических и фотофизических процессах. Установлено явление триплет-триплетного переноса энергии (А. Н. Теренин, В. Л. Ермолаев). Используя метод импульсного фотолиза, А. В. Каракин и А. К. Чибисов показали важную роль триплетного состояния в фотохимических окислительно-восстановительных реакциях с участием молекул пигментов и красителей.

Работами В. Н. Кондратьева положено начало изучению элементарного акта взаимодействия света с веществом. Исследован механизм индуцированной предиссоциации и процессов передачи энергии. Изучение механизма фотохимического окисления углеводородов, сенсибилизированного парами ртути и хлором, проводят А. Б. Налбандян. Метод масс-спектрометрии позволил получить ряд результатов по фотоионизации в газовой фазе (Ф. И. Вилесов).

Особым классом фотохимических процессов являются двухквантовые реакции, протекающие с участием триплетных состояний органических молекул. Работы Х. С. Багдасаряна посвящены рассмотрению кинетики сенсибилизированного дегидрирования спиртов, происходящего по двухквантовому механизму; в них впервые измерены абсолютные эффективности двухквантовых реакций фотоионизации органических соединений в конденсированной фазе. Исследованию двухквантовых процессов посвящены также работы Н. В. Фок, М. В. Алфимова, В. Е. Холмогорова.

В связи с открытием и созданием лазерных источников излучения появились новые перспективные направления в фотохимии. Н. Г. Басов, А. Н. Ораевский, А. В. Панкратов установили фотохимическое действие ИК-излучения, обеспечивающее селективное протекание реакции, энергия активации которой существенно больше энергии кванта ИК-излучения.

Развитие современных импульсных методов позволило изучать чрезвычайно быстрые фотопроцессы (до  $10^{-9}$  сек), что имеет принципиальное значение для исследования механизма элементарных реакций. С по-

мощью импульсного флуориметра изучена гетеролитическая диссоциация и фотоперенос электрона и протона (М. Г. Кузьмин). Изучена кинетика реакции протонирования возбужденных молекул акридина (рис. 18). В ходе исследования промежуточных продуктов при импульсном фотолизе растворов различных фенолов в присутствии соединений переходных металлов (В. А. Кузьмин и И. В. Худяков) установлено образование комплексов между *o*-метилфеноксильным радикалом и ацетилацетонатом кобальта (рис. 19).

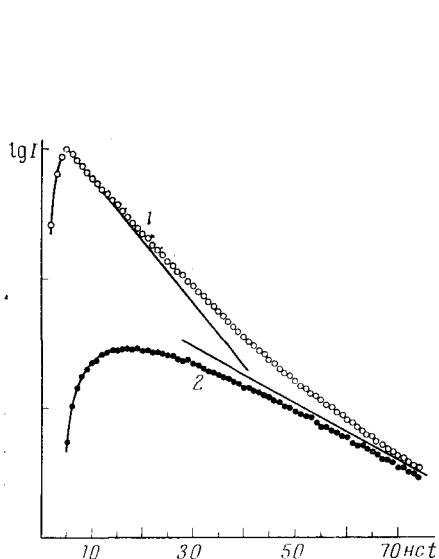


Рис. 18

Рис. 18. Кинетика флуоресценции акридина (1) и акридиниевого иона (2) в водном растворе

Рис. 19. Кинетические кривые гибели *o*-метилфеноксильного радикала (а) и комплекса *o*-метилфеноксильного радикала с ацетилацетонатом кобальта (б)

Широкое применение в технике фотохромных соединений привело к интенсивному исследованию их свойств и механизма фотохромии (В. А. Кронгауз, К. Г. Джапаридзе, М. А. Гальберштам). Ведутся работы по синтезу новых, поглощающих видимый свет, фотохромных соединений на основе спиропиранов (Э. Р. Захс, Л. С. Эфрос).

Одной из задач современной науки и техники, производящей фотоматериалы, является получение высокочувствительных в широком спектральном диапазоне фотоэмulsionий. И. И. Левкоев и А. И. Киприанов получили и внедрили в промышленность новые эффективные спектральные сенсибилизаторы из класса полиметиновых красителей для различных фотоматериалов.

Фотохимии фотографических процессов посвящены исследования К. В. Чубисова. Им была вскрыта природа фотографической чувствительности и исследован механизм химической сенсибилизации фотографических эмульсий.

Применение фотохимических методов оказалось эффективным в химии и технологии полимеров. Впервые получены в промышленном масштабе монолитные стекла любых толщин методом фотополимеризации (С. Р. Рафиков, Г. П. Гладышев).

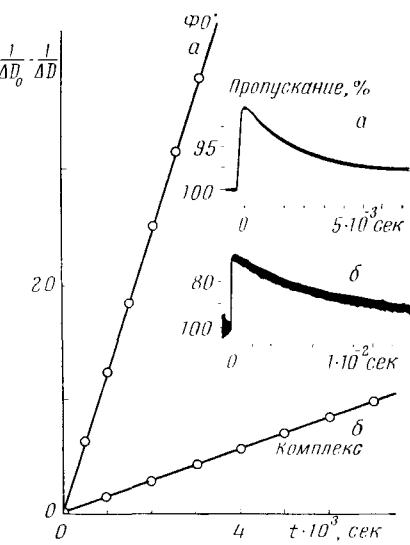


Рис. 19

Важным разделом фотохимии является препаративная органическая фотохимия. Изучено фотоиндуцированное С-присоединение спиртов, ацеталей, простых и сложных эфиров к ацетилену и монозамещенным ацетиленом (В. Ф. Кучеров). С помощью этой реакции были получены различные функционально замещенные олефиновые системы.

С целью синтеза материалов, обладающих сверхпроводящими и полупроводниковыми свойствами, К. Н. Анисимов и Н. Е. Колобова изучили фотохимическую реакцию π-цикlopентатетракарбонилниобия с Si-, Ge- и Sn-ацетиленами.

Изучены реакции фотозамещения в ароматических соединениях и реакции фотовосстановления ароматических нитросоединений (А. В. Ельцов).

В работах С. Я. Пшежецкого исследовалось влияние среды на механизм фотопревращения свободных радикалов в растворах простых эфиров и ангидридах монокарбоновых кислот. Установлено, что существенную роль в процессах фотопревращения радикалов играет образование водородных связей между радикалами и молекулами в спиртах и кислотах.

Интенсивно развивающимся направлением фотохимии являются исследования по моделированию различных фотобиологических процессов и исследованию фотохимических реакций биологически важных молекул. А. А. Красновский и В. Б. Евстигнеев провели цикл работ по изучению окислительно-восстановительных фотопреакций хлорофилла и родственных соединений в различных системах.

Элементарные фотохимические процессы с участием молекул фотосинтетических пигментов и других металлокомплексов, содержащих порфириновые соединения, исследованы в работах А. К. Чибисова, Г. П. Гуриновича, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьева, И. И. Дилунга.

В области искусственных фотосинтезирующих систем работает Г. Г. Комиссаров.

Проводится исследование обратимых фотохимических превращений зрительного пигмента родопсина (М. А. Островский, В. А. Кронгауз).

И. В. Березин, К. Мартинек и Н. Ф. Казанская предложили новую химическую систему усиления светового сигнала на основе ферментативных реакций. Высокий ( $10^{10}$ — $10^{12}$ ) квантовый выход может быть использован для создания новых сверхчувствительных материалов.

Изучаются фотоиндуцированные свободно-радикальные процессы с участием белков (Л. П. Каюшин).

### Электрохимия

Хотя первые электрохимические исследования в России были выполнены уже в прошлом веке В. В. Петровым, Ф. Ф. Гротгусом, Б. С. Якоби, Э. Х. Ленцем, А. С. Савельевым, А. П. Соколовым, однако вплоть до послеоктябрьского периода развивались в основном прикладные направления этого важного раздела физической химии. Советский период характеризуется интенсивной разработкой проблем электрохимии.

Выполнены многочисленные исследования по строению двойного электрического слоя, изучению влияния адсорбции на кинетику электродных процессов, роли диффузионных факторов, теории водородного перенапряжения, квантовомеханической теории электродных процессов, электрохимической теории коррозии и пассивности, механизму электроосаждения металлов, электрохимии расплавов.

Наиболее крупной электрохимической школой в нашей стране является школа А. Н. Фрумкина. Еще в 30-х годах А. Н. Фрумкин установил

связь между скоростью реакции и строением двойного электрического слоя. Было показано, что скорость разряда ионов определяется концентрацией последних у поверхности электрода и зависит от падения потенциала в плотной части двойного электрического слоя, действующего непосредственно на разряжающиеся ионы.

А. Н. Фрумкин ввел в электрохимию понятие о потенциале нулевого заряда как индивидуальной характеристике металлов, что позволило решить одну из задач теории гальванических элементов — вопрос о соот-

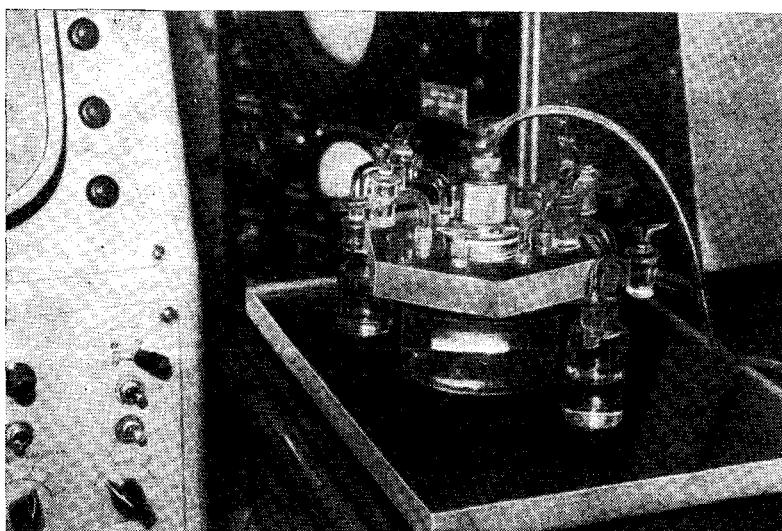


Рис. 20. Установка для определения зависимости поверхностного натяжения на границе твердое тело — жидкость от заряда поверхности (Институт электрохимии АН СССР)

ношении между их электродвижущей силой и контактной разностью потенциалов между двумя металлами в вакууме (так называемая проблема Вольта). Эти работы заложили основу количественной электрохимической кинетики. Школа А. Н. Фрумкина разработала и усовершенствовала методы исследования границы раздела металл/раствор, измерения емкости электродов при помощи переменных токов, измерения кривых заряжения, адсорбции меченых атомов, метода изоэлектрических сдвигов (П. И. Долин, Б. В. Эршлер, Н. А. Балашова, В. Е. Казаринов, О. А. Петрий); развита количественная теория двойного слоя и теория адсорбции на заряженных границах раздела (Б. Б. Дамаскин).

В последние годы достигнуты успехи в квантово-химической трактовке и экспериментальном исследовании механизма элементарного акта электродных реакций и процессов в объеме раствора, сопровождающихся переносом электрона (Р. Р. Догонадзе, А. М. Кузнецов, Л. И. Кришталик). Развивается новая область электрохимии — электрохимия сольватированных электронов. Л. И. Кришталик установил закономерности темновой эмиссии, А. М. Бродский, Ю. В. Плесков и др. — фотоэмиссии электронов из металла в раствор. Была развита теория конвективной диффузии, которая позволяет решать проблемы транспорта вещества к поверхности электрода (В. Г. Левич).

Для исследования промежуточных продуктов электрохимических процессов А. Н. Фрумкин и Л. Н. Некрасов предложили дисковый электрод с кольцом (рис. 21).

Работами Б. П. Никольского, М. М. Шульца и их сотрудников создана теория возникновения потенциала на ионоселективных мембранах и разработаны новые типы стеклянных и других ионоселективных электродов.

Широкое развитие получили работы по теории коррозионных процессов и по борьбе с коррозией, начало которым положено исследованиями В. А. Кистяковского и Н. А. Изгарышева. Работы в этой области развиты Г. В. Акимовым, создавшим теорию многокомпонентных систем, содержащих различные по структуре и свойствам микросистемы металл/раствор, А. Н. Фрумкиным (теория сопряженных реакций) и Я. М. Колотыркиным.

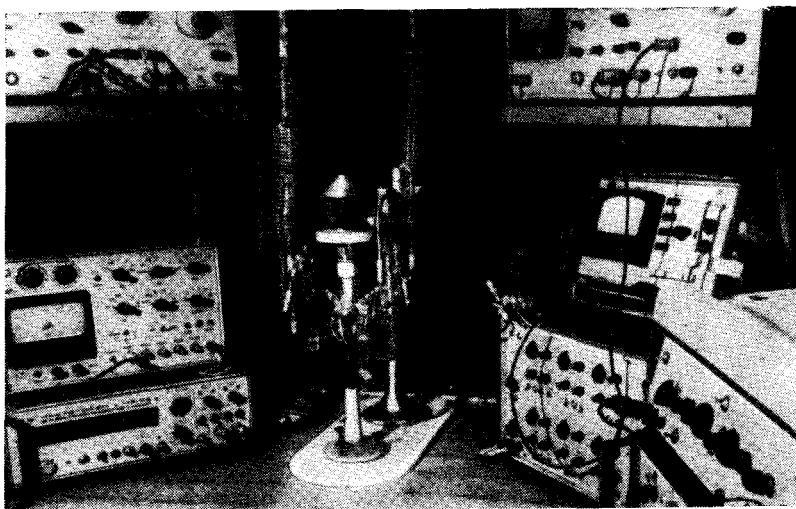


Рис. 21. Установка для потенциометрических методов исследования состояния поверхности и кинетики электрохимических реакций в сочетании с вращающимся дисковым электродом с кольцом (Институт электрохимии АН СССР)

Я. М. Колотыркин получил важные результаты в области теории коррозии и в совершенствовании методов и средств противокоррозионной защиты. Он выявил роль комплексообразования и впервые экспериментально установил непосредственное участие молекул воды в электрохимических стадиях растворения активных металлов (никель, марганец). Показано, что наряду с электрохимическим механизмом может иметь место также чисто химический механизм растворения металлов.

Н. Д. Томашов предложил новый принцип создания коррозионностойких сплавов путем катодного легирования, т. е. введения в сплав небольших количеств таких компонентов, как Pd, Pt, Ru и др., ускоряющих катодный процесс выделения водорода.

К. М. Горбунова и П. Д. Данков изучили механизм роста кристаллов и возникновения зародышей в процессе электролиза, разработали теорию и технологию химического никелирования.

Ю. Ю. Матулис проводит широкие исследования по электроосаждению металлов и созданию блестящих покрытий, применяемых в промышленности. Проблеме электрополировки металлов посвящены работы Г. С. Воздвиженского.

Большой вклад в развитие высокотемпературной электрохимии сделала уральская школа. Получены данные по электрохимической кинети-

ке в расплавленных солях и строению двойного электрического слоя на границе между расплавленными металлами и электролитами (С. В. Карпачев, О. А. Есин, М. В. Смирнов, В. А. Кузнецов, Е. А. Укше).

В работах Ю. К. Делимарского исследованы особенности диффузионной кинетики в расплавленных солях. Установлена возможность использования твердых электродов для полярографических целей, применения полярографии для изучения комплексообразования в расплавах.

Ряд теоретических исследований был стимулирован разработкой топливных элементов — устройств, в которых осуществляется непосредственное превращение химической энергии топлива в электрическую. Исследован механизм процессов в топливных элементах (ионизации водорода и электровосстановления кислорода), изучены явления электротактизма, проведен анализ модельных систем и развита теория массообмена в пористых электродах, позволяющая эффективнее использовать их поверхность (В. С. Багоцкий, А. Г. Пшеничников, Р. Х. Бурштейн). Большой объем работы в этой области проделали институты промышленности. Опыт, накопленный в работах по водородо-кислородному топливному элементу, использован для снижения напряжения при электролизе воды.

Разработка высокотемпературных топливных элементов привела к развитию теории проводимости твердых электролитов в равновесии с газовой фазой (С. Ф. Пальгуев).

В последнее время в Институте электрохимии АН СССР разработаны электрохимические преобразователи (ячейки памяти, интеграторы, датчики давлений и ускорений и т. п.), существенно дополняющие полупроводниковые устройства в области низких частот и управления сигнализации малой мощности (П. Д. Луковцев, Б. М. Графов).

### Химическая термодинамика

Основы термохимии как науки были заложены работами Г. И. Гесса. Открытый им закон независимости суммарной теплоты химической реакции от промежуточных состояний системы явился одной из частных формул первого закона термодинамики. Систематические прецизионные термохимические исследования проводились В. Ф. Лугиным, М. М. Поповым, С. М. Скуратовым и др.

Обобщение и систематизация экспериментального термохимического материала привели к открытию ряда закономерностей. Д. П. Коновалов (1924 г.) предложил известное соотношение для определения теплот сгорания органических соединений по их составу и принадлежности к известному гомологическому ряду. А. М. Беркенгейм (1925 г.) установил, что теплоты образования неорганических соединений могут быть вычислены как средние арифметические из соответствующих данных для соединений соседних (в ряду или периоде) элементов периодической системы Менделеева. А. Ф. Капустинский показал, что теплоты образования многих кристаллических веществ в рядах однотипных соединений линейно зависят от логарифма порядкового номера элемента и предложил соотношение для вычисления энтропий ионов (в кристаллических решетках) по атомным весам элементов, их валентности и радиусам ионов. В. А. Киреев показал, что существует простое приближенное соотношение, позволяющее вычислять энтропии образования кристаллических веществ по их известному составу.

Важную роль в развитии химической термодинамики сыграли работы Н. Н. Бекетова, в которых изучалась обратимость химических процессов — зависимость направления химических изменений системы от кон-

центраций (давления) реагентов. Эти работы привели к открытию важнейшего для химии термодинамического соотношения — закона действия масс.

Большую роль в термодинамике играют уравнения состояния газов. При этом широко используется уравнение состояния идеальных газов, носящее имя Менделеева — Клапейрона. В послереволюционный период появились новые направления исследований. Разработка общей теории термодинамических потенциалов на основе статистической механики выполнена С. А. Богуславским. Проводилось уточнение основных понятий термодинамики и более строгое изложение ее теории, изучение необратимости процессов и анализ второго начала термодинамики (Г. А. Афанасьева-Эренфест, К. А. Путилов), разработка геометрической термодинамики (А. Б. Младзиевский), исследование термодинамики межмолекулярного взаимодействия (Е. С. Рудаков), развитие термодинамики необратимых процессов (А. И. Вейник), взаимодействие в многокомпонентных системах с переменным числом степеней свободы (Л. С. Палатник, А. И. Ландау). Потребности техники в численных термодинамических характеристиках при широком варьировании физических условий стимулировали экспериментальные направления в области термодинамики и способствовали разработке методов статистического расчета термодинамических величин.

Разработка методов термодинамического расчета процессов горения и взрывов принадлежит Я. Б. Зельдовичу, А. Н. Гурвичу и Ю. М. Шаулову. Систематические статистические расчеты термодинамических величин при высоких температурах выполнили А. В. Фрост и И. Н. Годнев.

Большое значение для народного хозяйства СССР имеет изучение термодинамических свойств отдельных групп веществ, используемых в новой технике (новые топлива, полупроводниковые материалы, соединения редких металлов, прочные сплавы, покрытия и пр.). Работы Я. И. Герасимова посвящены важному разделу экспериментальной термодинамики — определению свободных энергий соединений, используемых в цветной металлургии, изучению жаропрочных сплавов, окислов и полупроводниковых соединений.

М. Х. Карапетянц разработал систему методов для сравнительного расчета ряда физико-химических свойств различных химических соединений.

Из теоретических исследований следует упомянуть работы Л. Д. Ландау и В. К. Семенченко по фазовым переходам второго рода, по теории термодинамической устойчивости систем Д. С. Коржинский развел представление о гетерогенных равновесиях в многофазных и многокомпонентных открытых системах в применении к геологическим процессам.

Исследование термодинамических функций для отдельных неорганических соединений, групп соединений, растворов и сплавов в связи с теоретическими обобщениями и практическими проблемами проводили многие исследователи (Э. В. Брицке, Г. В. Курдюмов, А. Ф. Капустинский, В. А. Соколов, Н. К. Воскресенская, А. И. Вольский, А. А. Жуховицкий, К. П. Мищенко, М. М. Попов, К. Г. Хомяков, А. В. Раковский, С. М. Скуратов, А. М. Самарин, Н. В. Агеев, С. А. Щукарев).

### Жидкости и растворы

Изучение свойств чистых жидкостей и растворов тесно связано как с термодинамикой, так и с вопросами теории строения вещества. Однако недостаточная разработка молекулярно-статистической теории жидкостей в настоящее время делает наиболее важными термодинамические методы описания свойств растворов.

Первые систематические исследования взаимной растворимости жидкостей выполнены В. Ф. Алексеевым в 1878—1884 гг., они сыграли важную роль в создании термодинамической теории растворов. В. Ф. Алексеев предложил также «правило прямолинейного диаметра», используемое для оценки параметров критических точек двухфазных систем. В. Ф. Алексеев представлял себе природу процессов растворения как результат воздействия двух противоположных тенденций — теплового движения молекул и межмолекулярного «химического» взаимодействия. По своим общим взглядам он был скорее сторонником физической теории растворов, хотя и сознавал ее ограниченность.

Д. И. Менделеев был одним из авторов «химической» теории растворов. При этом он признавал роль «физических» факторов, но не считал их единственными в теории растворов, особенно для растворов произвольной концентрации. Правильность этого общего взгляда с полной определенностью подтвердилась уже в наше время, при объединении общих идей и методов физической и химической теорий растворов. В этом отношении важную роль сыграли взгляды И. А. Каблукова, который рассматривал сольватацию как основную причину образования ионов в растворе.

Термодинамике растворов посвящены работы Д. П. Коновалова. Изучение им давления пара разнообразных бинарных смесей завершилось формулировкой известных законов Коновалова. Эти законы, с одной стороны, послужили основой для последовательного термодинамического анализа свойств растворов, а с другой,—широко используются в практике работ по ректификации жидкостей и теории перегонки жидкких смесей.

Д. К. Чернов провел первые исследования в области твердых растворов и фазовых диаграмм. Играющие большую роль в практике черной металлургии «критические точки» Д. К. Чернова являются фактически температурами превращения твердых фаз в системе железо — углерод.

Уделялось внимание изучению газовых растворов. И. Р. Кричевский, П. Е. Большаков и Д. С. Циклис открыли ограниченную взаимную растворимость газов на примере системы аммиак — азот. Впоследствии такие же свойства обнаружены и для ряда других систем.

К теории растворов близко примыкают исследования Н. С. Курнакова по фазовым равновесиям в растворах, которые привели к созданию учения о физико-химическом анализе, основанном на принципе непрерывности и принципе соответствия, дополненного впоследствии представлениями о сингулярных точках фазовых диаграмм. Физико-химический анализ явился не только методом общего описания фазовых диаграмм, но и приобрел большое практическое значение в связи с разработкой соловых залежей в СССР.

Я. И. Френкель впервые предпринял попытку построения последовательной феноменологической теории жидкого состояния, исходя из представлений об особом характере движения молекул в жидкости. Для данной молекулы оно определяется молекулярным полем, создаваемым ее окружением, и ее собственной кинетической энергией. Это движение имеет скачкообразный характер и определяется средним временем жизни в положении временных равновесий. Эти идеи послужили базой для многих последующих работ.

Более строгая статистическая теория жидкостей и растворов, использующая представление о коррелятивных функциях распределения групп частиц, была развита Н. Н. Боголюбовым. Статистически последовательный метод расчета термодинамических свойств растворов сильных электролитов, основанный на методе коррелятивных функций и вариационных

производных, широко используется при решении стохастических задач. Дальнейшее развитие этот метод получил в трудах И. З. Фишера, рассмотревшего, в частности, его применение для решения вопроса о структуре жидкостей.

Работы С. А. Щукарева посвящены исследованию проявления периодичности свойств химических соединений в растворах и вопросам гидрохимии.

Термодинамические методы описания бинарных и многокомпонентных систем, с помощью которых установлены возможные типы кривых фазового равновесия в гетерогенных многокомпонентных системах, рассмотрены А. В. Сторонкиным.

Цикл работ по исследованию фазовых превращений в растворах неэлектролитов при высоких давлениях позволил более правильно понять связи междучастичных взаимодействий с термодинамическими свойствами (И. Р. Кричевский).

В. Б. Коган разработал термодинамические методы расчета фазовых равновесий в жидких бинарных и многокомпонентных системах для процессов азеотропной и экстрактивной ректификации, на основе которых разработаны технологические схемы разделения смесей.

Термодинамике процессов экстракции посвящены работы В. А. Михайлова. Им предложен экстракционный метод определения коэффициентов активности электролитов в водных растворах.

В работах В. К. Семенченко было показано влияние ионных пар на свойства растворов электролитов, разработана физическая картина этого явления и приведено его математическое описание. Введено понятие об обобщенном моменте как параметре, представляющем собой величину силовой постоянной (заряд, дипольный и квадрупольный моменты), отнесенной к единице размера молекулы. На основе рассмотрения эффективных сил взаимодействия между частицами В. К. Семенченко дал общую классификацию растворов.

Исследования структуры жидких систем с водородными связями и теплового движения молекул были проведены М. И. Шахпароновым.

Комплекс экспериментальных и теоретических исследований выполнен А. И. Бродским в области сильных электролитов в неводных средах. Исследованию жидких растворов с учетом вопросов энергетики сольватации посвящены работы А. Н. Фрумкина.

Закономерности в энергиях образования ионов, вопросы протонного сродства и гидратации ионов, рассмотрены К. Б. Яцимирским.

Единая количественная теория диссоциации электролитов и теоретические основы кислотно-основного титрования в неводных средах разработаны Н. А. Измайловым. Было установлено, что в водных растворах электролитов (в отличие от неводных) с ростом температуры увеличивается экзотермичность теплоты растворения, что свидетельствует об определяющей роли специфической структуры воды в энергетических характеристиках растворов.

Представления о границе полной сольватации оказались весьма полезными при рассмотрении явлений высаливания, кислотного катализа, кислородного обмена между анионами и водой и многих других явлений (А. М. Сухотин, К. П. Мищенко).

Влияние структуры воды на свойства растворов и ее изменения под действием ионов исследованы в работах О. Я. Самойлова.

В последнее время широкое применение для исследования структуры жидких растворов нашли методы ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), а также нерезонансного парамагнитного поглощения. А. И. Ривкинд установил, что

релаксация протонов в растворах парамагнитных солей происходит в основном в сольватных сферах парамагнитных частиц, а не в объеме свободного растворителя.

Изучение релаксации ядер растворителя может быть использовано как метод исследования структуры парамагнитных растворов.

Методом магнитного резонанса исследована подвижность молекул воды вблизи ионов и подтверждено существование явления отрицательной гидратации анионов  $\text{I}^-$  и  $\text{Br}^-$ . Эффекты отрицательной и положительной гидратации ионов подтверждены также определением коэффициентов поступательной диффузии воды в растворе электролитов с использованием метода спинового эха (К. А. Валиев).

В. И. Даниловым выполнены исследования жидкостей и растворов методом рентгеновского анализа. Анализ кривых интенсивности рассеяния рентгеновских лучей показал, что жидкостям вблизи температур плавления свойственна ближняя упорядоченность частиц, сходная с их расположением в соответствующих кристаллах.

### Адсорбция и хроматография

Первые работы по адсорбции в России были выполнены еще в 1785 г. Т. Е. Ловицем, изучавшем адсорбцию красителей на активированном угле. Фундаментальные работы по адсорбции газов были выполнены в конце XIX и в начале XX века. Классическими в этой области являются работы А. А. Титова по адсорбции газов на активированном угле и Н. А. Шилова по динамике адсорбции газов на активированных углях.

Во время первой мировой войны Н. Д. Зелинский использовал адсорбционную способность угля для создания противогаза. Аналитические возможности, связанные с явлениями адсорбции, и методы разделения смесей, основанные на различии в адсорбции компонент, в 1903 г. были открыты М. С. Цветом. Он применил адсорбенты для разделения красителей и назвал свой метод хроматографией. Широкое практическое применение этот метод получил лишь в наше время, примерно через 50 лет после его создания.

Особенно широкий размах работы по адсорбции получили после Октябрьской революции. Исследованию адсорбции растворенных веществ на угле посвящены работы Н. А. Шилова и его учеников (С. А. Воскресенский, Л. К. Лепинь, А. П. Иваницкий, И. А. Церевитинов). В этих работах выявлены характерные черты процессов адсорбции неэлектролитов, сильных и слабых электролитов.

Большой цикл исследований советских ученых посвящен теории адсорбционных явлений. Роль межмолекулярных взаимодействий при адсорбции изучал Б. В. Ильин. А. Н. Фрумкин впервые получил уравнение изотермы адсорбции с учетом взаимного притяжения молекул в адсорбционном слое. Впоследствии это уравнение было подтверждено более строгим молекулярно-статистическим расчетом.

М. М. Дубинин развел теорию объемного заполнения пор при адсорбции, позволяющую вычислить изотермы адсорбции различных паров по характеристической кривой, полученной из изотермы адсорбции одного вещества и известному коэффициенту аффинности. М. М. Дубинин и Л. В. Радушкевич установили связь между видом характеристической кривой и пористостью углей. В последнее время эти же методы использованы для изучения адсорбции на цеолитах. Разработаны способы получения многих адсорбентов с заданной пористостью. Работы М. М. Дубинина по динамике сорбции положили начало хроматографии смесей парообразных веществ.

А. В. Киселев изучал адсорбцию соединений различных классов на силикагелях, модифицированных силикагелях, цеолитах, графитированной саже. Методы адсорбции, газовой хроматографии и молекулярной спектроскопии в этих работах использованы для исследования межмолекулярных взаимодействий вообще. Развиты представления о специфической и неспецифической адсорбции с привлечением спектроскопии для изучения специфической адсорбции. Молекулярно-статистические расчеты использованы для вычисления основных адсорбционных и газохроматографических характеристик ряда углеводородов и других соединений на графитированной саже и цеолитах. Найдена связь между энергией адсорбции и свойствами сорбируемых молекул. Помимо теплот адсорбции определены теплоемкости различных соединений в адсорбционных слоях. Усовершенствование газохроматографических методов позволило исследовать сотни систем адсорбат — адсорбент для весьма сложных органических и элементоорганических соединений. Жидкостная молекулярная хроматография и адсорбция из растворов использована для изучения межмолекулярных взаимодействий простых органических молекул, полимеров, биополимеров и вирусов.

В связи с изучением каталитических процессов выполнен большой цикл теоретических и экспериментальных работ по хемосорбции активных газов на энергетически неоднородных поверхностях. Найденная сначала на опыте логарифмическая изотерма адсорбции (А. И. Шлыгин, А. Н. Фрумкин) была объяснена теоретически как с помощью представлений об энергетической неоднородности (Л. Д. Ландау, Я. Б. Зельдович, С. З. Рогинский), так и исходя из действия межмолекулярных сил отталкивания (М. И. Темкин).

Я. Б. Зельдовичу удалось показать, как из экспериментально определяемого уравнения изотермы адсорбции определить функцию распределения по теплотам адсорбции. Это послужило началом большой серии работ в данной области (С. З. Рогинский, М. И. Темкин).

Изучению адсорбционных явлений в металлических системах посвящены работы В. К. Семенченко. Им открыт ряд специфических эффектов, связанных с высокой поверхностной активностью отдельных компонент сплава. Влияние поверхности-активных металлов на хрупкость металлов и сплавов было открыто П. А. Ребиндером, Ю. В. Горюновым и Е. Д. Щукиным («Эффект Ребиндера»).

К. В. Чмутов исследует разделение редкоземельных элементов, роль комплексообразования, моделирование и интенсификацию хроматографических процессов. Теоретическим основам процессов разделения (хроматографии, ректификации, кристаллизации) посвящены работы В. А. Малюсова.

Работы в области равновесия ионного обмена на цеолитах и термодинамики гетерогенных равновесий проведены Г. М. Панченковым. А. А. Жуховицкий применил теорию массопередачи к описанию динамики сорбции.

Основам массопередачи и проблемам автоматизации и оптимизации химических процессов посвящены работы В. В. Кафарова.

П. Г. Романков провел исследование сорбции в кипящем слое и обобщил уравнения динамики сорбционного процесса.

В области неугольных адсорбентов широко известны работы Е. В. Алексеевского и его учеников. Ими разработаны методы синтеза активных окислов металлов и изучена рекуперация различных растворителей.

И. В. Гребенниковым были открыты кремнеземистые адсорбенты с губчатой структурой — пористые стекла.

Закономерности сорбции ионов активированными углами и силикагелями, механизм адсорбции различных комплексных соединений и роль электрохимического фактора в этих явлениях изучали Д. Н. Стражеско с сотр.

### Коллоидная химия

Коллоидная химия как физико-химическая дисциплина начала развиваться со второй половины XIX в. Однако до этого периода были выполнены исследования, которые сыграли существенную роль в формировании коллоидной химии и ее методов. Сюда относится открытие электрокинетических явлений — электрофореза и электроосмоса (Ф. Ф. Рейсс), первые количественные исследования образования студней и гелей (Ф. Н. Шведов), криоскопические измерения эффективных молекулярных весов различных веществ в коллоидных растворах (Н. Н. Любавин, А. Н. Сабанеев), работы по теории капиллярности (А. Ю. Давидов, И. С. Громека).

Современные представления о природе и свойствах коллоидного состояния созданы П. А. Ребиндером и его школой (А. Б. Таубман, В. И. Лихтман, Е. Д. Щукин и др.). Был разработан ряд основных положений физико-химии поверхностных явлений в дисперсных системах (развитие и устойчивость структур, управление их свойствами путем введения поверхностно-активных веществ). Эти исследования послужили научной основой применения флотационных реагентов, стабилизаторов, моющих средств, деэмульгаторов и т. п.

Выяснению роли комплексообразования при формировании коллоидных частиц, связывания воды в процессах сушки и денатурации коллоидов посвящены работы А. В. Думанского.

Исследования кинетической и агрегативной устойчивости коллоидов в зависимости от степени их дисперсности, кинетических и адсорбционных свойств выполнены Н. П. Песковым.

А. В. Раковский изучал специфические черты адсорбции на набухающих коллоидах.

Б. В. Дерягин исследовал поверхностные явления, рассматривая действие поверхностных сил. Сформулирована количественная теория коагуляции дисперсных систем электролитами, учитываящая соотношение сил молекулярного притяжения. В результате непосредственного измерения сил, действующих между поверхностями на расстояниях порядка микрона была экспериментально проверена современная физическая теория молекулярного дальнодействия.

Исследования структурированных коллоидных систем выполнены М. П. Воларовичем, А. А. Трапезниковым, К. Ф. Жигачом, Г. В. Виноградовым и др.

В изучении коллоидов широко использованы электрохимические методы (А. И. Рабинович, В. А. Каргин, Н. И. Жуков и др.). На основе этих работ был развит эффективный метод очистки коллоидных систем посредством высоковольтного электродиализа.

Применение электронной микроскопии позволило выявить механизм возникновения коллоидных частиц.

Свойства растворов полимеров, старение и синерезис студней исследовали С. М. Липатов и С. А. Гликман.

Коллоидные свойства белковых веществ изучали А. Г. Пасынский, В. А. Пчелин.

Многочисленные применения нашли исследования в области аэродисперсных систем. Испытан эффективный способ предупреждения образования радиационных водных туманов, основанный на блокировании гигроскопических центров конденсации микрокапелек адсорбционными монослоями высших спиртов (Б. В. Дерягин, П. С. Прохоров, В. А. Федосеев, Н. Н. Туницкий, Я. И. Каган, А. Г. Амелин, И. В. Петрянов-Соколов).

Получили развитие работы по применениюм коллоидной химии в пищевой промышленности (А. В. Думанский, Н. Ф. Ермоленко), промышленности синтетического каучука и резин (Б. А. Догадкин, С. С. Воюцкий, А. И. Юрженко), красителей (Н. П. Песков, Л. И. Беленский), целлюлозы (С. М. Липатов) и др.

А. А. Трапезников разработал методы исследования и приборы в области реологии структурированных систем, механических свойств монослоев и мыльных пленок.

### ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Начиная с середины прошлого столетия широкое распространение приобретают исследования в области органической химии. Основополагающие работы выполнены А. М. Бутлеровым — автором теории строения органических соединений, А. Е. Фаворским, С. В. Лебедевым, Н. Н. Зининым, Н. Д. Зелинским, В. В. Марковниковым.

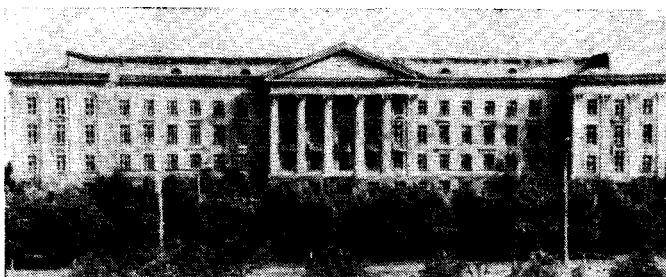


Рис. 22. Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
АН СССР

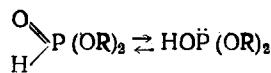
В системе Академии наук первым институтом, специализирующимся на исследовании органических соединений, стал созданный в 1934 г. в Москве Институт органической химии, ныне ИОХ им. Н. Д. Зелинского.

Современная органическая химия, имеющая дело уже с миллионами соединений, превратилась, по словам А. Н. Несмеянова, в строительную архитектуру молекул.

### Теоретические основы органической химии

Созданная А. М. Бутлеровым теория химического строения органических соединений проложила в «древучем лесу» (по выражению Вёлера) органической химии пути к пониманию природы соединений четырехвалентного углерода. А. М. Бутлеров отметил решающее значение взаимного влияния атомов и групп в молекуле, объяснил изомерию углеводородных остатков, впервые обратил внимание на возможность изомерных превращений (циановая кислота, мочевина). В 1877 г., изучая изодибутилен, А. М. Бутлеров указал на его способность реагировать в соответствии с двумя структурными формулами или, говоря современным языком, — на его двойственную реакционную способность. Это был первый пример равновесной изомерии — таутомерии, в понимании которой большую роль сыграли работы А. Е. Фаворского и А. Е. Порай-Кошица. Вехами на пути создания теории таутомерии и двойственной реак-

ционной способности явилось открытие нового типа диадной таутомерии диалкилфосфитов (А. Е. Арбузов)



и исследование реакций таутомерных систем  $\alpha$ -аминопиридина и николинов (А. Е. Чичибабин). В химии красителей впервые было применено понятие о внутримолекулярной валентной таутомерии.

Исследования, показавшие возможность двойственной реакционной способности в отсутствие таутомерии, составили определенный этап в теоретической органической химии.

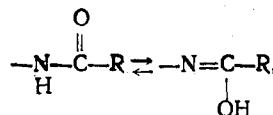


Рис. 23. Институт элементоорганических соединений АН СССР

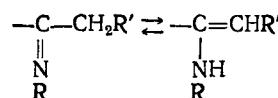
А. Н. Несмиянов и М. И. Кабачник четко разграничили равновесную динамическую изомерию — таутомерию и двойственную реакционную способность, разработали строгую классификацию различных случаев двойственного реагирования с переносом реакционного центра по цепи сопряженных связей и без него. Было рассмотрено влияние различных факторов и установлены количественные зависимости кинетических параметров реакций от растворителя, температуры и природы реагентов. Сформулирован ряд общих правил, разработано применение корреляционных уравнений, найдены новые методы исследования разнообразных таутомерных систем. Показано, что в случаях сильно смещенного равновесия продукт реакции, соответствующий таутомеру с низкой концентрацией образуется из второго таутомера с перенесением реакционного центра. Рассмотрены факторы, определяющие условия переноса реакционного центра.

Методами ИК- и УФ-спектроскопии изучена таутомерия многих азотсодержащих гетероциклических систем и выяснены условия смещения таутомерного равновесия в зависимости от природы заместителя и растворителя (И. Я. Постовский, Ю. Н. Шейнкер, И. И. Грандберг). Исследовано строение таутомерных и потенциально таутомерных азотсодержащих открытых систем. Так, для оптически активных соединений мето-

дом спектрополяриметрии была обнаружена амид-имидольная таутомерия:



исследовано равновесие тautомерной системы кетимид — енамин.



(В. М. Потапов, А. П. Терентьев), которая ранее была обнаружена по ИК-спектрам (Н. К. Кочетков, Я. В. Домбровский). М. М. Шемякин обнаружил разновидность кольчачно-цепной таутомерии с участием амидной группы, предложил изотопный метод для различения таутомерии от двойственной реакционной способности. Этим методом удалось, например, зафиксировать высокую скорость таутомерных превращений диазоаминоベンзола, объясняющую специфику триазеновой системы.

Таутомерии, строению, кинетике и механизму реакций нитроалканов и их солей посвящена серия работ С. С. Новикова.

Для выяснения природы кето-енольной тautомерии привлекаются ИК- и КР-спектроскопия (Д. Н. Шигорин, В. А. Миронов, Ю. А. Пентин) и спектроскопия ПМР высокого разрешения (Э. И. Федин).

Открыты и изучены проявления таутомерии в ряду фосфорорганических соединений, установлены новые виды таутомерии — металлотропия, ацило- и ароилотропия.

Исследованы О- и С-элементозамещенные производные монокарбонильных и  $\beta$ -дикарбонильных соединений, для которых найдены многочисленные примеры двойственного реагирования, обнаружены изомеризации с миграцией элемента (кремния, фосфора, мышьяка и др.) от углерода к кислороду и от кислорода к углероду кетоенола. На примере германий-, олово- и сурьмусодержащих производных ацетона изучены тautомерные элементотропные превращения (И. Ф. Луценко).

Таким образом, было показано, что известные прототропные таутомерные равновесия являются частным, хотя, по-видимому, и наиболее важным случаем общего явления элементотропных равновесий.

Для понимания механизмов реакций и поиска путей направленного синтеза соединений определенной структуры большое значение имеет изучение молекулярных перегруппировок. Разнообразные превращения, происходящие вследствие молекулярных перегруппировок, исследованы Е. Е. Вагнером, С. С. Наметкиным, А. Е. Арбузовым, А. Е. Фаворским, Н. Я. Демьяновым.

Установленное Б. А. Казанским превращение изопропенилциклогексана в 1,1-диметилцикlopентен-2 и 1,2-диметилцикlopентен-1 явилось интересным примером перегруппировки Вагнера — Наметкина. И. Н. Назаров распространил представления о перегруппировке Фаворского на вторичные и третичные полисиновые спирты. В. Ф. Кучеров и М. И. Ушаков обнаружили перегруппировку производных фурана с участием кратных связей. Ацетилен-алленовая и аллен-диеновая перегруппировки найдены для ацетиленовых карбинолов и галогенидов Т. А. Фаворской. Обратная, аллен-ацетиленовая изомеризация описана А. А. Петровым. Механизм открытой А. Е. Фаворским ацилоиновой перегруппировки  $\alpha$ -кетолов был подтвержден Т. И. Темниковой. Перегруппировка  $\alpha$ -оксиальдегидов в кетоспирты и  $\alpha$ -гликолей изучена С. Н. Даниловым и Э. Д. Венус-Даниловым. Механизм альдегидо-кетонной перегруппировки

предложен Т. Е. Залесской. Перегруппировка Демьянова развита Н. И. Путохиным для взаимного перехода 5- и 6-членных гетероциклов. И. Л. Кнуянцем найдена своеобразная перегруппировка полифторированных азидов и гидроксамовых кислот.

А. Н. Несмейнов и Р. Х. Фрейдлина изучили на многих примерах перегруппировки радикалов с 1,2-миграцией хлора и тиильных групп. Исследована теломеризация и перегруппировка радикалов в реакции эти-



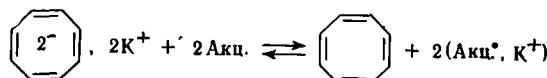
Рис. 24. Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова АН СССР

лена с карбоновыми кислотами и их производными, на основе которой разработан промышленный метод получения  $\alpha$ -разветвленных монокарбоновых кислот.

Химическое поведение свободных радикалов в жидкой фазе исследовано Г. А. Разуваевым. Изучены цепные реакции, инициируемые свободными радикалами, которые генерируются облучением или термическим разложением металлоорганических соединений.

Исследование механизмов разнообразных органических реакций проводится на современном физико-химическом уровне.

Разработан метод изучения реакций электронного переноса в гомогенной среде. В качестве донора электронов используется дианион циклооктатетраена, о степени реакции судят по выходу нейтрального циклооктатетраена.



Осуществлена реакция нуклеофильного замещения водорода в ароматических соединениях путем отрыва гидрид-иона от анионных комплексов. Показано, что  $\sigma$ -комpleксы тринитробензола с ацетоном окисляются широким кругом окислителей: галоиды, гипогалогениды, соли металлов переменной валентности, перекиси, хиноны, соли тропилия и др.

с образованием тринитроацетона с высоким выходом. Впервые получен  $\sigma$ -анионный комплекс тринитробензола с соединениями переходных металлов.

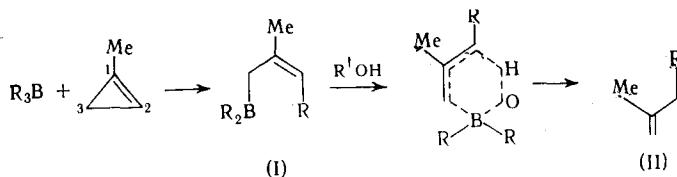
Предложена реакция некаталитического селективного гидрирования двойных связей силанами в кислых растворах (реакция ионного гидрирования). В результате гидрирования тиофенов в мягких условиях с высокими выходами получаются обычно труднодоступные тиофаны, представляющие большой интерес по физиологическим (например биотин) и антиокислительным свойствам (Д. Н. Курсанов, З. Н. Парнес, В. Н. Сеткина, З. В. Тодрес).



Рис. 25. Радиационная установка для исследования механизма катализитических реакций в условиях  $\gamma$ -облучения (Институт органической химии АН СССР)

Выяснен механизм окислительных превращений полиметилированных ароматических соединений при взаимодействии их с электрофильными реагентами в сильно кислых средах. Смешение реагентов при температуре  $-80 \div -100^\circ$  и постепенное «размораживание» системы позволяет наблюдать методом ПМР образование промежуточных частиц. Получена обширная информация о механизмах обсуждаемых реакций и открыты удобные способы получения серии интересных в прикладном плане соединений (например, 4-метокси-1,2,5,6-тетраметилфенола и его производных, испытываемых в качестве стабилизаторов некоторых типов полимерных систем) (В. А. Коптюг).

При исследовании взаимодействия органоборанов с высоконапряженной системой циклопропена найдено, что реакция 1-метилциклопропена с триалкилборанами протекает в мягких условиях и заключается в расщеплении ординарной связи кольца  $C_2-C_3$ . Образующиеся при этом бораны типа (I) реагируют со спиртами, давая (с аллильной перегрупировкой) терминальные олефины типа (II).



Проведение этой реакции в спирте дает возможность одностадийного перехода к олефинам, содержащим концевую металлическую группу, с выходом 60—90% (Б. А. Казанский, Б. М. Михайлов).

Исследован механизм реакции самоокисления-самовосстановления альдегидов (реакция Канниццаро) в щелочных средах. При анализе кинетических данных использована функция щелочности, которая является мерой способности среды ионизовать молекулу слабой кислоты. Этот подход позволил установить состав реакционноспособных комплексов реакции Канниццаро *m*-нитробензальдегида и *p*-метоксибензальдегида (М. И. Винник).

Систематически исследуется реакционная способность комплексов переходных металлов с  $\pi$ - и  $\sigma$ -ароматическими лигандами в электрофильных и протофильтых реакциях изотопного обмена водорода (Д. Н. Курсанов).

Исследовано конформационное состояние в растворах простейших модельных полигалоидалканов, полученных теломеризацией и включающих трех- или четырехспиновые молекулярные фрагменты. Проведен анализ сложных спектров ПМР с применением методов двойного гомо- и гетероядерного резонанса, машинного расчета и синтеза дейтероаналогов. Разработанные методы оценки конформационного состава и тонкой структуры хиральных молекул необходимы для решения вопросов стереохимии стадий теломеризации — присоединения и замещения с участием алифатических радикалов.

А. Н. Несмиянов и А. Е. Борисов на основании исследования замещения у олефинового атома углерода, выполненного на  $\beta$ -хлорвинильных производных различных металлов, сформулировали правило о сохранении геометрической конфигурации при замещении у олефинового углерода. О. А. Реутов и И. П. Белецкая изучили кинетику, механизм и стереохимию реакций замещения у насыщенного атома углерода. Выполненные ими исследования привели к известному правилу о сохранении конфигурации в реакциях  $S_E$  2 типа.

Методом масс-спектрометрии отрицательных ионов исследуется резонансный диссоциативный захват электронов молекулами различных типов органических соединений (С. Р. Рафиков, В. И. Хвостенко, Р. Г. Костяновский).

Большое число работ связано с применением метода корреляционных уравнений, который получил широкое признание при изучении реакционной способности и механизма реакций (В. А. Пальм, Ю. А. Жданов, В. И. Минкин).

Проводятся работы по расчету геометрии и электронного состояния органических молекул методами квантовой химии. Начало этих работ было положено Я. К. Сыркиным и М. Е. Дяткиной, применившими метод Хюккеля для расчета свойств органических соединений с сопряженными связями. А. А. Бочвар рассчитал свойства органических молекул с реально альтернирующими длинами связей. А. Б. Болотин и Ю. А. Кругляк начали работы по расчетам молекул с помощью быстродействующих электронно-вычислительных машин (ЭВМ). Созданы программы для расчета молекулярных интегралов (А. Б. Болотин). Разработан оригинальный метод матрицы плотности, удачно примененный для расчета некоторых физических свойств органических соединений с сопряженными связями (М. М. Местечкин). Разработана последовательная теория учета взаимодействия электронов в сопряженных системах и дано объяснение их спектроскопических свойств (А. А. Овчинников). Предложена модель элементарного акта реакции замещения некоторых простейших углеводородов (М. В. Базилевский).

## Химия углеводородов

Начало систематического изучения строения и свойств углеводородов относится к середине прошлого века, когда многочисленные исследования были выполнены А. М. Бутлеровым и его школой. Основы химии нефтяных углеводородов развиты в трудах В. В. Марковникова и Н. Д. Зелинского, впервые обративших внимание на важность синтеза модельных соединений. Наиболее надежные результаты дает обычно сравнение углеводородов нефтяного происхождения с заведомо эталонными (модельными) веществами.

Методы синтеза углеводородных эталонов развиты в работах Б. А. Казанского, А. Ф. Платэ, А. Л. Либермана. Они получили разнообразные замещенные циклоалканы, выделили их геометрические изомеры, осуществили синтез ряда новых бициклических систем. Р. Я. Левиной были получены неизвестные ранее гомологи циклогексана, изопарафиновые углеводороды, алкены, алкины, соединения с третичным атомом углерода. Методы синтеза олефинов на основе доступных кислородсодержащих соединений были предложены В. Н. Ипатьевым на примере каталитической дегидратации спиртов. С. В. Лебедев осуществил превращение этанола в дивинил. Механизм реакции был изучен Ю. А. Гориным. На основе открытого А. Е. Фаворским способа получения изопрена из ацетона и ацетилена В. Ф. Кучеров разработал метод непрерывного синтеза чистого изопрена, пригодного для стереоспецифической полимеризации. В начале 40-х годов Н. Д. Зелинский и А. Л. Клебанский осуществили синтез винилацетилена, а затем — дивинилацетилена и его гомологов.

В начале текущего столетия В. Н. Ипатьев и Н. Д. Зелинский нашли пути взаимного превращения углеводородов, впервые изучив гидрирование бензольного ядра ароматических соединений. Это открытие положило начало развитию каталитического органического синтеза. Были разработаны многочисленные катализаторы, широко применяющиеся для гидрогенизации и дегидрогенизации органических соединений и изучены механизмы их действия (Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев, А. В. Фрост, Л. Х. Фрейдлин, Д. В. Сокольский, Ю. С. Залькинд, А. М. Рубинштейн, Б. Л. Молдавский). Гидрирование замещенных этиленов на платиновых и палладиевых катализаторах, а также — гидрогенизацию сопряженных, винилацетиленовых и ацетиленовых углеводородов изучили С. В. Лебедев, Г. Г. Коблянский и А. И. Якубчик. Обобщение результатов этих работ получило название «правил Лебедева». Исследовалась зависимость скорости и порядка гидрирования от заместителей и строения изомеров и от величины свободной энергии реакции. Н. Д. Зелинский и его ученики в 20—40-х годах выполнили цикл работ по каталитической дегидрогенизации углеводородов; определили пути и условия дегидрогенизации различных типов циклогексанов, эффективность разнообразных катализаторов, механизм и кинетику каталитических процессов. Результаты этих работ послужили основой для созданной А. А. Баландиным мультиплетной теории катализа. Дегидрогенизационный катализ Н. Д. Зелинского превратился в основной метод изучения природных нефтяных углеводородов и стал основой промышленного метода получения ароматических углеводородов. Н. Д. Зелинский и Н. Л. Глинка обнаружили каталитическое превращение циклогексана в циклогексан и бензол. Эта реакция, названная «необратимым катализом» стала объектом многочисленных исследований, в ходе которых было установлено, что она является общей для всех ненасыщенных циклических углеводородов.

Новые данные о превращении циклогексана и циклогексадиена на платине и палладии получены недавно В. М. Грязновым и В. С. Смирно-

вым, показавшими, что процессы перераспределения водорода представляют собой совокупность реакций дегидрогенизации и гидрогенизации. Это открытие получило название мембранного катализа в силу методических приемов проведения этих катализитических процессов.

Простой переход от доступных парафинов к ценным ароматическим углеводородам под действием дегидрирующих катализаторов был установлен тремя группами исследователей: Б. Л. Молдавским и Г. Д. Камушер; Б. А. Казанским и А. Ф. Платэ; В. И. Каржевым. Изучены различные вопросы, связанные с механизмом и практическим применением реакций дегидрогенизации парафинов. Был открыт и изучен гидрогено-

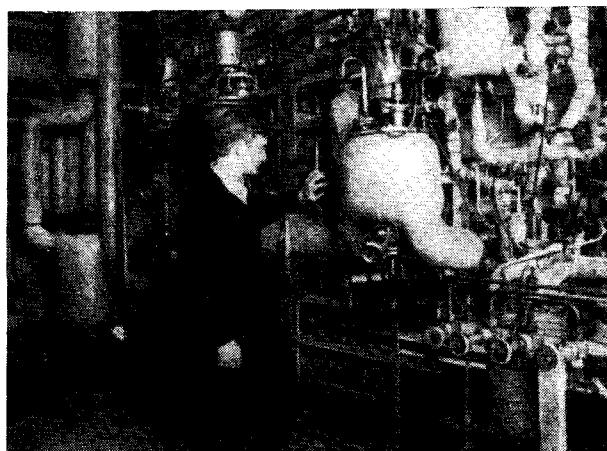


Рис. 26. В технологической лаборатории Института органической химии АН СССР

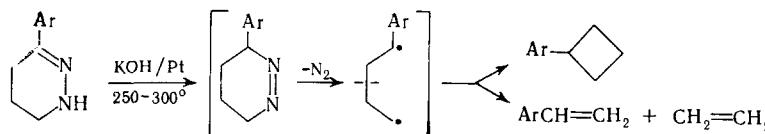
лиз циклопентанов — новый путь прямого перехода от распространенных в нефтях  $C_5$ -цикланов к парафинам, а также — изомерные превращения циклических углеводородов.

Изучение алкилирования ароматических и парафиновых углеводородов, обусловленное необходимостью синтеза высокооктановых компонентов моторного топлива, начало в 20-х годах В. Н. Ипатьевым, Н. А. Орловым и Г. А. Разуваевым и затем развивалось одновременно во многих научных учреждениях. Вопросы синтеза гомологов бензола с применением различных катализаторов рассмотрены в работах А. В. Топчиева, Ю. Г. Мамедалиева, М. А. Далина, Я. М. Паушкина и др. В ряде исследований изучено катализитическое алкилирование парафинов.

Были выполнены работы по крекингу тяжелых нефтяных продуктов с целью получения моторного топлива. Одним из основных предметов исследования стали термокатализитические превращения индивидуальных углеводородов. М. Г. Гоникберг, А. Е. Гаврилова и Б. А. Казанский исследовали влияние высокого давления на скорость термического и катализитического крекинга алканов. Механизм реакций крекинга и теорию цепного распада парафиновых углеводородов предложил А. Д. Степухович. Кинетику, термодинамику и технологию высокотемпературных процессов переработки предельных углеводородных газов систематически изучали А. М. Бродский и К. П. Лавровский.

Химия углеводородов с малыми циклами представляет собой сравнительно молодую отрасль органической химии. В трудах В. В. Марковникова, Г. Г. Густавсона, Н. Д. Зелинского, А. Е. Фаворского, Н. Я. Демьянова, С. В. Лебедева и Н. М. Кижнера были намечены пути синтеза и

описаны интересные изомерные превращения с участием малых циклов, механизм которых выяснен лишь сейчас. Объяснение электронного строения малых циклов было впервые дано М. Е. Дяткиной и Я. К. Сыркиным. Серия работ по изучению механизма реакций получения малых циклов на основе дибромидов принадлежит Я. М. Слободину. Н. Я. Демьяновым выполнены исследования простейших циклических соединений и их изомеризации. На основе открытой Н. М. Кижнером реакции разложения пиразолинов были изучены разнообразные циклопропаны (Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, А. П. Мещеряков, Л. В. Петрова). Интересный способ получения арилцикlobутанов открыт в 60-х годах Р. Я. Левиной, М. К. Кузьминым, Ю. С. Шабаровым, изучавшими химические и физические свойства арилцикланов:



Исследованы вопросы устойчивости 3- и 4-членных циклов (Т. А. Фаворская), дегидратации и изомеризации циклоалкилкарбинолов (Л. Х. Фрейдлин). Химия малых циклов развивалась в работах И. А. Дьяконова — ученика А. Е. Фаворского. Это одни из первых работ по применению карбенов для синтеза циклопропановых производных. Серия работ посвящена изучению свойств, механизма каталитических реакций и спектральных характеристик трехчленных циклов с ненасыщенными и арильными заместителями, а также реакционной способности циклопропанов и гаloidцикlopропанов.

Первые исследования химии ацетиленовых и сопряженных систем были проведены А. Е. Фаворским и его учениками, установившими пути взаимных превращений в ряду ацетиленовых, алленовых и диеновых углеводородов, способы перехода от ацетиленовых соединений к терпенам, механизмы полимеризации и разнообразные реакции ацетиленовых углеводородов. На основе этих работ возникли новые области органической химии, в частности: химия винилэтилкарбинолов (И. Н. Назаров, И. В. Торгов), винилацетилен (А. Л. Клебанский, А. А. Петров, Т. А. Фаворская), диацетилен (Ю. С. Залькинд, А. Д. Петров, М. Ф. Шостаковский). Исследования химии ацетиленовых и сопряженных соединений имеют огромное значение для развития теории органической химии. С другой стороны, в результате этих исследований стали доступными некоторые новые классы непредельных соединений, важные для производства синтетических материалов.

Химия терпеновых углеводородов развивалась в нашей стране по путям синтеза и изучения строения и превращений терпенов, исследования состава отечественных лесохимических продуктов, таких как эфирные масла, скипидары, растительные смолы, а также в направлении промышленного использования полученных в этой области результатов. Химией терпеновых углеводородов занимались А. М. Бутлеров, Ф. Р. Вреден, Ф. М. Флавицкий, Е. Е. Вагнер, Л. А. Чугаев. В советский период разработку области вели В. Е. Тищенко, А. Е. Арбузов, С. С. Наметкин, Н. Я. Демьянов, Г. В. Пигулевский, И. И. Бардышев, В. Н. Белов, В. И. Исагулянц, Л. Я. Брюсова и многие другие исследователи.

Процессы окисления, галогенирования, нитрования углеводородов исследовались в связи с необходимостью промышленных разработок для получения ценного химического сырья на основе углеводородов нефтяного происхождения. Окисление органических веществ изучали Н. И. Чер-

ножуков, К. И. Иванов, А. Н. Башкиров, В. В. Камзолкин, В. К. Цысковский и многие другие. Особый интерес приобрели исследования окислительных превращений в связи с изучением их радикально-цепного механизма. Эти работы были рассмотрены в разделе Физическая химия. Исследования галогенирования углеводородов, ведущие свое начало от В. В. Марковникова, продолжили А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Н. И. Шуйкин. Они внесли много нового как в развитие теоретических представлений органической химии, так и в совершенствование технологии органического синтеза. Существенным результатом, полученным при изучении процессов нитрования углеводородов, являются теоретические представления о нитровании А. И. Титова, широко применяющиеся в настоящее время.

### Ароматические и гетероциклические соединения

Исследования ароматических соединений проводились уже в начале XIX в. В 1838 г. А. А. Воскресенский открыл бензохинон, в 1842 г. Н. Н. Зинин — реакцию восстановления ароматических нитросоединений. Были выполнены многочисленные работы по синтезу и разнообразным превращениям соединений ароматического ряда (Н. Я. Демьянов, Н. Д. Зелинский, Н. М. Кижнер, А. Е. Чичибабин, П. П. Алексеев, М. Г. Кучеров), нитрованию, хлорированию и сульфированию производных бензола (Н. Н. Соколов, Ф. Ф. Бейльштейн), по химии и технологии антрахинона (М. А. Ильинский).

Развитие химии ароматических соединений в советский период способствовало созданию отечественной промышленности органического синтеза.

В 30-х годах XX в. был разработан механизм электрофильного замещения бензольного ядра, выяснено влияние различных факторов (концентрации серной кислоты, температуры, наличия примесей) на процесс сульфирования (Е. А. Шилов, В. А. Измаильский, А. М. Лукин, Б. П. Федоров, И. С. Иоффе). Изучалась кинетика сульфирования бензолов, определялся состав образующихся продуктов, разрабатывались методы анализа изомерных сульфокислот (А. А. Спрысков). Изучение процессов сульфирования ароматических соединений занимает большое место в трудах Н. Н. Ворожцова. Он исследовал процесс сульфирования и природу сульфопроизводных нафталина, влияние различных катализаторов на эту реакцию. Разработаны промышленные методы сульфирования 2-нафтола (И. И. Воронцов), 2-хлорнафталина (Н. Н. Ворожцов, мл.), эффективный метод сульфирования бензола в парах (Р. К. Эйхман, М. И. Богданов, В. Н. Уфимцев).

Изучение нитрования ароматических соединений началось в 20-х годах XX в., когда А. В. Карташев обнаружил образование нитрозофенолов при взаимодействии фенола с азотной кислотой. А. И. Титов выполнил классические работы по теории нитрования, предложенные им механизмы нитрования и взгляды на природу нитрующих агентов стали общепризнанными. Многие работы посвящены всестороннему изучению процессов нитрования разнообразных ароматических молекул. Выяснено влияние трехфтористого бора на ориентацию нитрогруппы, изучено стерическое влияние заместителей ядра на направление реакции и соотношение изомеров нитропроизводных. Разработаны новые методы получения ароматических нитросоединений: методы периодического и непрерывного нитрования этилбензола нитрующей смесью, простой метод синтеза 2- и 4-нитродифенила, метод получения нитрофторхлорбензолов, способ одновременного введения атома иода и нитрогруппы в соединение.

ния *p*-полифенилового ряда. Исследовано нитрование антрахинонов, фенантрена, аценафтенов и флуорена, карбазола, дibenзпиренов, ониевых соединений.

В работах Н. Н. Ворожцова по хлорированию бензола изучено влияние природы катализатора на кинетику хлорирования, объяснен механизм каталитического действия хлористого железа, разработан непрерывный метод многократного хлорирования. Кинетику и механизм галогенирования ароматических соединений в водной среде исследовал Е. А. Шилов, предложивший ряд активности галоидирующих агентов. Им же определены кинетические изотопные эффекты при галоидировании ароматических аминов, амино- и оксисульфокислот. Бромирование пространственно затрудненных фенолов изучили В. В. Ершов и А. А. Володькин. Исследовано галогенирование сложных ароматических соединений: бифенила, нафталина, антрацена, антрахинонов, нафтацена и др. Предложен ряд новых галоидирующих агентов, например, N-хлорамиды, N-хлордиэтиламин, N-бромфталимид, диоксандибромид.

Значительное внимание уделялось выяснению механизма реакций алкилирования ароматических соединений в присутствии галогенидов алюминия, в частности хлористого алюминия, который впервые был использован в органическом синтезе еще Г. Г. Густавсоном. Изучена реакционная способность алкилирующих агентов по отношению к ароматическим углеводородам, предложены пригодные для промышленности схемы процесса алкилирования бензолов олефинами в присутствии  $AlCl_3$  (Н. Н. Лебедев) и серной кислоты (Ю. Г. Мамедалиев, М. А. Далин).

В 20-х годах XX в. В. М. Родионов и В. К. Матвеев открыли новый метод получения ароматических диазосоединений на основе фенолов и азотистой кислоты в минеральной среде, который был осуществлен в промышленности. Подробно изучена реакция азосочетания, которая наряду с диазотированием является основной реакцией в синтезе азокрасителей (А. Е. Порай-Кошиц).

Реакции нуклеофильного замещения в ароматическом ряду изучали А. Н. Энгельгардт и П. А. Лачинов, Н. Н. Ворожцов, мл., Д. В. Тищенко, Л. Х. Фрейдлин, А. И. Киприанов, Е. Ю. Орлов, С. С. Гитис, Б. И. Степанов.

В середине 30-х годов XX в. П. П. Шорыгин и А. В. Топчиев начали систематическое изучение радикального замещения в ароматических соединениях. Механизм и основные закономерности гомолитического арилирования установили А. Н. Несмейнов, Х. С. Багдасарьян. Радикальное арилирование с помощью металлоорганических соединений изучал Г. А. Разуваев. Многочисленные данные по изомерным превращениям в ароматическом ряду обобщил В. А. Коптюг.

В последние десятилетия интенсивно развивается химия небензоидных ароматических систем. Исследованы дифенилциклогепенон, циклопентадиенил-анион, циклопентадиенилиды, катионы тропилия и дитропилия (Д. Н. Курсанов, М. Е. Вольгин, Ю. Д. Корешков, З. Н. Парнес, И. С. Ахрем). Измерены дипольные моменты (Я. К. Сыркин, А. Н. Шидловская), рассчитаны методом МО  $\pi$ -электронные системы некоторых соединений (А. А. Бочвар).

Первые исследования гетероциклических соединений были проведены А. Е. Чичибабиным. Развитие химии гетероциклов связано с работами В. М. Родионова по синтезу на основе  $\beta$ -аминокислот, работами А. И. Киприанова и И. И. Левкоева в области цианиновых красителей, исследованиями И. Л. Кнунянца  $\beta$ -лактамов и азлактонов, работами М. М. Шемякина и В. К. Антонова по изучению оксасиклолов, М. Г. Во-

ронкова по химии атрановых систем, Б. А. Арбузова по диеновому синтезу гетероциклических соединений, М. В. Рубцова в области азабициклических соединений и многими другими. Оригинальный метод синтеза гетероциклических систем разнообразного строения на основе замещенных  $\beta$ -хлорвинилкетонов открыт А. Н. Несмияновым и Н. К. Кочетковым. Ф. Я. Первоеев разработал общий способ получения пятичленных гетероциклов на основе  $\alpha$ -окисей ацетиленового ряда.

Выполнена серия работ по производным фурана. Превращения хлорметилфуранов, получение азотсодержащих гетероциклов, включаяющих фурановое ядро, диеновый синтез и реакции заместительного присоединения, реакционная способность фуранового цикла исследованы Ю. К. Юрьевым, К. Ю. Новицким, Н. С. Зефировым. Открыта носящая общий характер реакция взаимного превращения пятичленных гетероциклов в условиях парофазного катализа окисью алюминия. Получение труднодоступных 3-замещенных фуранов, метод синтеза кетонов ацилированием фурана разработал Я. Л. Гольдфарб. Комплекс работ по синтезу, превращениям и практическому использованию фурановых производных ведется под руководством С. А. Гиллера. Разработаны методы получения разнообразных функциональных производных фурана и исследована их фармакологическая активность (А. Л. Миндоян). Новые методы синтеза фурановых производных были предложены А. П. Терентьевым: сульфирование пиридинсульфотриоксидом, получение бензофуранов на основе хинонов, получение аминов ряда фурана, окисление которых приводит к аминокислотам, в том числе и оптически активным. Н. И. Шуйкиным было изучено гидрирование и гидрогенолиз фурановых соединений, а также термические и катализитические превращения дигидрофуранов.

Разработаны новые методы синтеза пиронов и изучены их реакции (Р. Я. Левина, Н. П. Шушерина, Л. И. Захаркин). Исследованы пириевые соли, сконденсированные с фурановым или тиофеновым циклом (Г. Н. Дорофеенко, Ю. А. Жданов).

Разработан, ставший общепринятым, метод алкилирования и ацилирования тиофена в присутствии хлорного олова. Проведено сравнительное исследование реакций прямого металлирования тиофенового, фуранового и бензольного циклов. Найдены простой эффективный метод получения сульфидов и меркаптанов тиофенового ряда и пути синтеза разнообразных функциональных производных.

Синтез пропиотиолактонов — нового типа серусодержащих четырехчленных циклов осуществил И. Л. Кнунянц. Он же разработал оригинальные методы алкилирования  $\alpha$ -аминопиридина, а также основы промышленного производства акрихина.

Н. Н. Суворов разработал синтез 3-индолилмасляной кислоты и новый способ получения серотонина.

Исследованиям разнообразных азотсодержащих гетероциклов посвящены работы А. Н. Коста. Обширные исследования азаиндолов и хинуклидинов с целью поиска физиологически активных веществ проведены Л. Н. Яхонтовым. Исследуется химия гетероциклических азинов и азолов (хиназолины, хиноксолины, феноксазины, акридины, тетразолы, бензимидазолы и др.). Обнаружены новые реакции неактивированных гетероциклических субстратов, явление дезалкилирования пространственно затрудненных третичных ариламинов. Установлен характер влияния гетероцикла и других заместителей на амино-иминную таутомерию и конформацию формазанов (И. Я. Постовский).

Открыта новая реакция хлорпроизводных ароматического и гетероциклического ряда с сероводородом, на основе которой разработаны

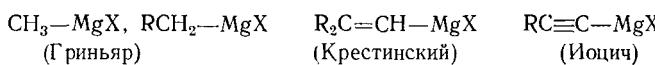
пригодные для промышленности способы получения ароматических и гетероциклических тиолов и сульфидов (М. Г. Воронков, А. С. Нахманич, Э. П. Дерягина). Найдена реакция ароматических и гетероциклических соединений и их фторпроизводных с полифторолефинами, приводящая к полифторбензоциклоалканам (В. П. Мамаев).

Исследования разнообразных классов гетероциклических соединений в большой мере способствуют развитию теоретических представлений органической химии и решают задачи создания новых, важных в практическом отношении веществ: фармакологических препаратов, красителей, полупродуктов тонкого органического синтеза.

### Химия элементоорганических соединений

По определению А. Н. Несмеянова, элементоорганическая химия — это органическая химия, распространенная на все элементы и таким образом ставшая обширной пограничной областью между органической и неорганической химией. В подобных пограничных областях, как отмечает А. Н. Несмеянов, особенно благоприятная почва для «точек роста» науки.

Изучение первых металлоорганических соединений начато в 60-х годах прошлого века А. М. Бутлеровым, А. М. Зайцевым и Э. Франкландом с разработки цинкорганического синтеза. Вслед за Гриньяром, показавшим в 1900 г. преимущества замены цинка на магний, А. Е. Арбузов, Н. Д. Зелинский, Ж. И. Иоцич, Л. А. Чугаев, В. В. Челинцев, В. С. Яворский, А. Е. Чичибабин и др. развернули широкие теоретические, экспериментальные и практические исследования магнийорганического синтеза. В 1920 г. В. Н. Крестинский получил изокротилмагнийбромид, заполнив тем самым пробел в ряду Mg-производных различной степени насыщенности углерода, соседнего с металлом:



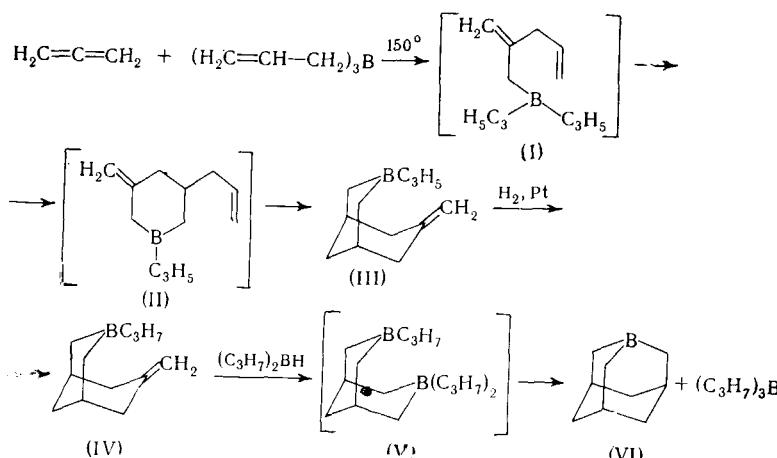
С 20-х годов XX в. развиваются работы теоретического характера, впервые ставящие вопросы о строении и химической природе реактивов Гриньяра (Н. В. Кондырев, А. П. Терентьев), о структуре промежуточных продуктов и механизме магнийорганических реакций (А. Е. Арбузов, Б. А. Арбузов, М. И. Коновалов, А. Д. Петров, Т. И. Темникова, А. Н. Пудовик). Универсальные методы количественного анализа с использованием органических производных магния были разработаны Л. А. Чугаевым и Ф. В. Церевитиновым.

Открытие П. П. Шорыгиным реакции получения натрийалкилов послужило основой новой области — химии органических соединений щелочных металлов. Методы получения, строение и реакции литийорганических соединений систематически изучаются в работах К. А. Кочешкова. Им разработаны методы синтеза кальцийорганических соединений, представляющих интерес как компоненты катализаторов полимеризации непредельных углеводородов и производных окиси этилена.

Открытый А. Н. Несмеяновым в 1929 г. диазометод синтеза ртутьорганических соединений положил начало развитию химии органических соединений тяжелых металлов (работы Г. А. Разуваева, М. М. Котона, О. А. Реутова, Е. А. Шилова, И. П. Белецкой, И. Ф. Луценко, Ю. К. Юрьева, Н. С. Зефирова).

Исследование органических соединений элементов III группы было начато в 30-х годах XX в. А. Н. Несмеяновым и К. А. Кочешковым с

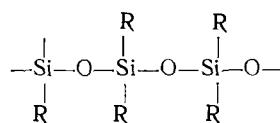
получения производных алюминия и таллия. В последнее время интенсивно развивается органическая химия алюминия и особенно — бора. Новые методы синтеза и разнообразные реакции борогорганических соединений исследуют Б. М. Михайлов, Л. И. Захаркин и О. Ю. Охлобыстин. Особый интерес представляют производные карбоборанов, представляющих собой перспективную основу для получения термостойких полимеров. Открыта самопроизвольная аллильная перегруппировка в аллильных соединениях бора. Конденсация ацетиленовых и алленовых соединений с аллилборанами — новый эффективный метод препартивного стереоспецифического синтеза алициклических соединений. Получено уникальное соединение — 1-борадамантан, в котором, в отличие от обычных бортриалкилов атом бора — тетраэдрический. 1-Борадамантан обладает рядом специфических химических и



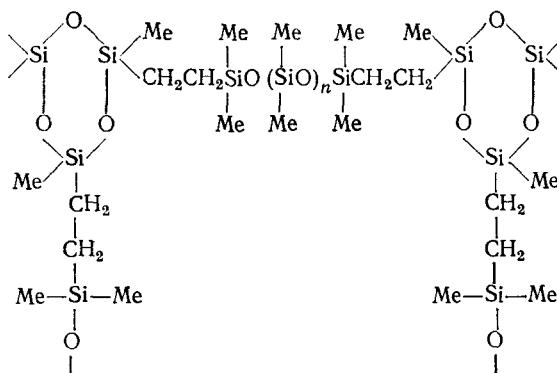
физических свойств, в частности — высокой комплексообразующей способностью по отношению к разнообразным лигандам, даже тем, к которым инертны бортриалкилы.

Получен новый класс борогидридных соединений — боринов, в которых  $\text{BH}_3$  является функциональной группой, связанной с катионом металла (В. С. Шпак).

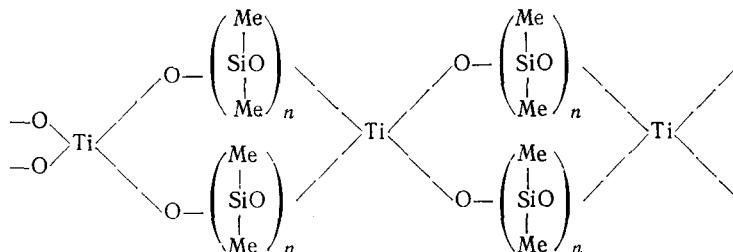
Химия соединений кремния привлекала внимание еще Д. И. Менделеева и А. М. Бутлерова, впервые отметивших полимерный характер кремниевой кислоты. Способность образовывать полимеры оказалась отличительной особенностью и кремнийорганических соединений. К. А. Андрианов в 30-х годах XX в. впервые синтезировал кремнийорганические полимеры типа:



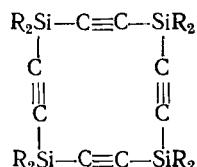
Интересные физико-механические свойства полиорганосилоксанов вызвали многочисленные исследования в этой области. Были получены сотни новых перспективных соединений, например:



В последнее время основные усилия направлены на разработку методов синтеза новых мономеров, представляющих интерес для получения полимеров с заданными свойствами: полисилоксанов спироциклической, спиролестничной и спиролинейной структуры, карбосилазанов, замещенных винилсиланов, кремнийэлементоорганических, например:



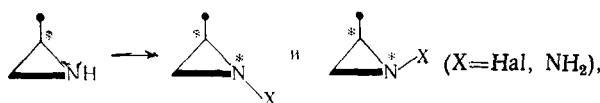
кремнийацетиленовых типа:



и др.

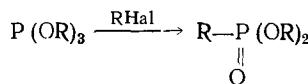
Исследуются электронные взаимодействия и особенности природы связи кремний — элемент, механизмы и кинетика реакций кремнийорганических соединений, их биологическая активность (М. Г. Воронков). Развивается химия органических производных кремниевых аналогов — германия, олова, свинца.

Интенсивно исследуются производные элементов V группы. Давняя стереохимическая проблема построения систем с неинвертирующей пирамидой трехвалентного азота принципиально решена путем выделения индивидуальных диастереоизомеров 2-замещенных N-галоид- и N-аминоазиридинов (Р. Г. Костяновский, З. Е. Самойлова, С. А. Гиллер).



Азот в таких соединениях по конфигурационной устойчивости сравним с атомом фосфора.

Фундамент химии органических производных фосфора был заложен А. Е. Арбузовым; обнаруженная им перегруппировка:



стала одним из основных способов получения разнообразных классов фосфорорганических соединений.

Открыт новый класс ароматических соединений с двухкоординационным атомом фосфора — фосфадиазолы (А. И. Швецов-Шиловский).

Ведутся работы по изучению биологической активности фосфорорганических соединений, многие из которых находят применение как лекарственные препараты, инсектициды. Возможность практического использования фосфорорганических соединений в качестве смазок, пластификаторов, негорючих полимеров стимулирует новые синтетические поиски в этой весьма важной области химической науки и практики.

Большое значение имеют комплексообразующие свойства фосфорорганических молекул, позволяющие, в частности, выводить из организма свинец, бериллий. В настоящее время разработаны новые принципы повышения селективности фосфорорганических комплексообразователей по отношению к катионам металлов. Введение в молекулу комплексообразователя фрагментов, стерически фиксирующих ориентацию донорных атомов и размеры хелатных циклов, позволяет получать новые высокоеффективные избирательно действующие экстрагенты; ряд из них производится промышленностью и применяется в технологических процессах.

Разработаны условия введения метилфосфоновых групп к азоту триэтилентетрамина и полиэтиленимина, дающие выход к полимерным комплексообразователям.

Синтезированы фосфорорганические ионообменные смолы. Изыскиваются методы направленного синтеза инсектицидов — производных дитиокислот фосфора с пептидными остатками в боковой цепи, которые малотоксичны для людей и животных и не оставляют токсичных остатков во внешней среде. Создаются и внедряются в клиническую практику новые лекарственные препараты (дифенизид, гексафосфамид и др.).

Одной из молодых, но интенсивно развивающихся областей элементоорганической химии является химия фторорганических соединений, развитие которой связано главным образом с работами И. Л. Кнунианца и его школы (Б. Л. Дяткин, Л. С. Герман, Ю. А. Чебурков, Н. П. Гамбаян), Н. Н. Ворожцова, Л. М. Ягупольского, А. Я. Якубовича, А. В. Фокина.

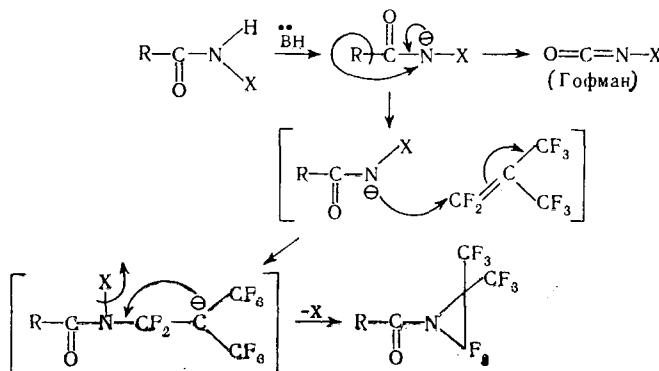
В 1868 г. А. П. Бородин получил первое фторорганическое соединение — бензоилфторид:  $\text{PhCOCl} \xrightarrow{\text{KHF}_2} \text{PhCOF}$ ; таким образом был найден один из основных общих способов введения фтора в органическую молекулу: замена атома хлора на фтор при действии фторида металла.

К настоящему времени фторсодержащие производные получены практически для всех классов органических соединений. Исследование строения, свойств и реакций фторорганических соединений вносит много нового, часто неожиданного, в теоретические представления химии и находит широкий выход в практику.

Изучение природы  $\pi$ -связи во фторзамещенных олефинах, кетонах, кетенах, алленах, гетерокумуленах и ароматических соединениях при-

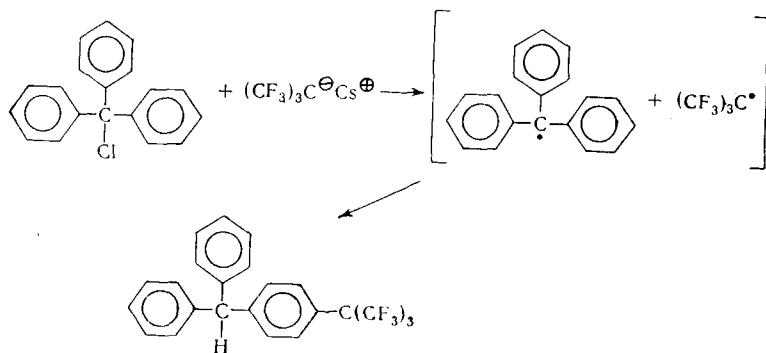
вело к открытию ряда новых необычных перегруппировок и реакций и к синтезу новых практических важных типов соединений.

Особый интерес представляет электроноамфотерный характер двойной связи фторолефинов, обуславливающий в ряде случаев обращение механизма присоединения к ним электрофильных и нуклеофильных реагентов. Например, способность фторолефинов образовывать анионы при действии нуклеофилов использована в целях перехвата гипотетического N-аниона, образующегося в реакциях Гофмана, Курциуса и др.:



Впервые была обнаружена исключительно сильная основность фтор-аниона (например, в KF, Et<sub>4</sub>NF) в аprotонных средах, что чрезвычайно расширило возможности синтеза разнообразных типов фторорганических соединений.

Большое внимание уделяется химии перфторкарбанионов, для изучения которых широко привлекаются современные физико-химические методы. Так, по контролируемому ЭПР изменению концентрации промежуточного тритильного радикала был установлен механизм реакции тритилхлорида с перфторизобутиленом в присутствии CsF с переносом реакционного центра:



Разработан ряд новых методов получения фторорганических соединений: сопряженное электрофильное присоединение к ненасыщенным системам в среде сильных кислот; анодное фторирование ароматических соединений в органических растворителях; промышленный способ прямого фторирования урацила для получения 5-фторурацила, являющегося противоопухолевым препаратом. Найден метод получения гексафторбензола на основе доступного гексахлорбензола и фторида ка-

лия, а также метод получения частично и полностью фторированных ароматических и гетероциклических соединений.

Разработаны методы синтеза соединений типа  $\text{Ar}-\text{EF}_n$  и  $\text{Ar}-\text{E}(\text{R}_t)_n$  ( $\text{E}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{N}, \text{P}, \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{I}, \text{Hg}$ ). В частности, впервые получены соединения, содержащие пентаковалентный атом иода — арилтетрафториды.

Развитию химии органических производных переходных металлов предшествовало открытие и изучение карбонилов металлов — железа, никеля, кобальта.

С открытием ферроцена (дицикlopентадиенилжелеза) начался новый этап в металлоорганической химии: изучение сэндвичеобразных соединений, для которых исчезают привычные понятия о валентности и координационном числе; здесь атом переходного металла расположен между двумя циклами и связан с ними  $\pi$ -связью (школы А. Н. Несмеянова и Г. А. Разуваева).

За сравнительно короткий период времени подробно изучена реакционная способность ферроцена, что позволило сделать вывод о суперароматическом характере этого соединения. Исследованы многочисленные реакции замещения по цикlopентадиенильному кольцу и реакции с участием атома железа, дающие выход к новым классам соединений ферроценового ряда. Осуществлены работы по получению полимеров на основе производных ферроцена, в том числе — кремнийсодержащих (А. Д. Петров, Н. С. Наметкин, В. В. Коршак). Физико-химические исследования ценных соединений выполнены А. И. Китайгородским, Ю. Н. Шейнкером, Л. А. Казицыной, М. Е. Дяткина и Е. М. Шусторович провели расчеты электронной структуры ферроцена и некоторых других сэндвичеобразных соединений. Исследуются цикlopентадиенильные и цикlopентадиенилкарбонильные производные марганца, рения, титана и других переходных элементов. Химия олефиновых и ацетиленовых  $\pi$ -комплексов переходных металлов представлена работами Я. К. Сыркина, Б. А. Долгоплоска, И. И. Моисеева.

Комплексы переходных металлов находят широкое применение в катализе. Так, впервые полученные М. Е. Вольпиным соединения графита с низковалентным палладием оказались перспективными катализаторами ряда органических реакций.

На основе аллильных, ацетатных и ацетилацетонатных комплексов палладия разработан катализатор химического меднения при изготовлении фольгированного травящегося текстолита для полосковых многослойных плат быстродействующих ЭВМ.

Соединения переходных металлов применяются в качестве катализаторов ряда новых реакций (синтез аммиака в мягких условиях, синтез ароматических аминов из углеводородов и молекулярного азота и др.).

Впервые получены слоистые соединения графита с рядом переходных металлов VIII группы, которые являются эффективными катализаторами фиксации азота, гидрирования и изомеризации олефинов и ацетиленов.

В настоящее время химия элементоорганических соединений развивается по пути разработки методов синтеза новых соединений и фундаментальных исследований их строения и реакционной способности, механизмов и кинетики реакций.

Формируются теоретические концепции химии элементоорганических соединений. Так, свойства органических соединений элементов V группы удается понять и предсказывать на основании определения и расчета инверсионных барьеров элементов. В частности, доказана пи-

рамиальная конфигурация азота, фосфора и мышьяка в этиленамидах, ацилфосфинах и ациларсинах, соответственно, и таким образом опровергнуто долго бытовавшее представление об их полной аналогии с обычными амидами (Р. Г. Костяновский).

За последние годы построена единая система  $\sigma$ — $\rho$  анализа фосфорорганических соединений, изучены электронные эффекты заместителей, содержащих элементы IV, V и VI групп в трехкоординационном состоянии, выполнены квантово-химические расчеты некоторых конкретных молекул. Предложен рикошетный механизм реакций электрофильного изотопного обмена водорода  $\pi$ -ароматических комплексов хрома и марганца. Методом рентгеноструктурного анализа установлено строение новых типов соединений.

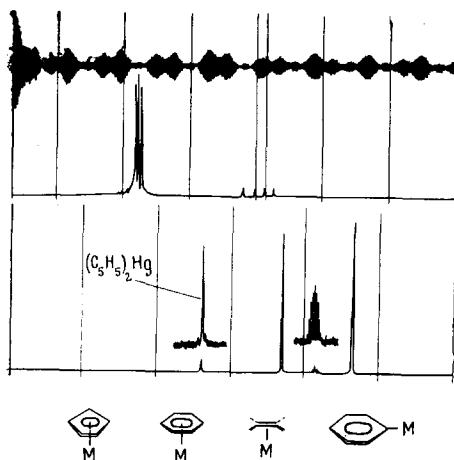


Рис. 27

Рис. 27. Фурье-спектроскопия ЯМР  $^{13}\text{C}$  при естественном содержании изотопа  $^{13}\text{C}$  (1,1%)

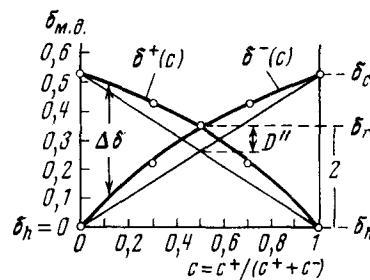


Рис. 28

Рис. 28. Зависимость химических сдвигов  $^{31}\text{P}$  ( $\delta^+$  и  $\delta^-$ ) (+) и (—) — этоксиметилтиофосфинилтиогликолилвалина от отношения концентраций ( $c^+ / (c^+ + c^-)$ )

Исследование ЭПР-спектров ряда фосфорорганических анион-радикалов позволило однозначно доказать, что неспаренный электрон делокализован на заместители и, следовательно, атом фосфора не является «изолирующим мостиком» в цепи сопряжения (А. В. Ильясов, Я. А. Левин, И. Д. Морозова).

Э. И. Федин развернул исследования спектров ЯМР элементоорганических соединений в импульсном режиме (Фурье-спектроскопия), позволяющем регистрировать спектры при чрезвычайно низких концентрациях вещества в растворе и спектры изотопов с малым естественным содержанием ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  и др.) (рис. 27). Это обеспечило резкий рост информативности ЯМР-измерений при структурных исследованиях и при изучении электронных характеристик заместителей.

Методом Фурье-спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}$ — $\{^1\text{H}\}$  обнаружено явление, названное «СКАД» — статистически контролируемая ассоциат-диастереомерия. На примере *d*- и *l*-фосфорсодержащих дипептидов показано, что в растворе энантиомеров, взятых в неравных концентрациях, наблюдается дублет от сигнала  $^{31}\text{P}$  с соотношением интенсивностей, равным соотношению концентраций энантиомеров (рис. 28).

(М. И. Кабачник, Т. А. Маstryкова, Э. И. Федин). Это неожиданное явление открывает, в частности, перспективы исследования тонких причин стереоспецифичности действия биологически активных веществ.

### Биоорганическая химия

Начало исследований пептидов и белков положено работами Н. Д. Зелинского и его школы. Были найдены эффективные методы расщепления и анализа белково-пептидных веществ, получены  $\alpha$ -аминокислоты аминированием галоидкислот и циангидриновой реакцией. В дальнейшем своем развитии химия белков и пептидов в СССР, как и во всем мире, все теснее переплетается с физико-химическими и биохимическими исследованиями.

Химической специфике сложных биополимеров посвящены работы, направленные на установление структуры гликопротеидов (Н. К. Кочетков, В. А. Деревицкая, Е. Д. Каверзнова), первичной структуры пепсина (В. М. Степанов), изучение биологической роли ферментов (А. Е. Браунштейн, В. Н. Орехович, С. Р. Мардашев, В. А. Белицер).

Ведутся работы по созданию новых эффективных методов анализа первичной структуры белков и последовательности аминокислотных остатков пептидов. Особенно перспективным оказалось в этом отношении применение структурной масс-спектрометрии (М. М. Шемякин, Ю. А. Овчинников, Н. С. Вульфсон). Разработаны хроматографические способы разделения и анализа сложных смесей аминокислот и методы определения их оптической чистоты (В. М. Беликов).

Важным достижением явилась организация промышленного производства труднодоступного гормона — инсулина. Разработаны комплексный метод разделения гормонов гипофиза (А. С. Хохлов, Ф. Ю. Рышка), технологический вариант синтеза окситоцина и ангиотензина (С. А. Гиллер, Г. И. Чипен).

Развиваются методические исследования в области синтеза аминокислот и пептидов. Предложены новый экспресс-метод получения полипептидов в водной среде без выделения промежуточных продуктов (Д. Г. Кнорре), новый метод синтеза пептидов на полимерном носителе в растворе (Л. А. Щукина).

Советским исследователям принадлежит приоритет в разработке химии биологически важных атипичных пептидов, в частности — десипептидов (М. М. Шемякин, Ю. А. Овчинников, Е. И. Виноградова). Открыт новый метод синтеза линейных и циклических пептидов и десипептидов реакцией амино- и оксиацильного включения в пептидные системы (В. К. Антонов, А. М. Шкраб).

По мере накопления эмпирических данных углубляется понимание зависимости между химическим строением и биологическим характером пептидов, это делает возможным направленный синтез соединений с заданными свойствами.

В последние годы развернуты обширные исследования полипептидов и белков физическими методами. Конформационный анализ обязан своими успехами методу ЯМР- (В. Ф. Быстров), ИК-спектроскопии (Ю. Н. Чиргадзе), дисперсии оптического вращения (В. Т. Иванов), рентгеноструктурному анализу (И. С. Андреева, Б. К. Вайнштейн), сочетанию физико-химических методов с теоретическими расчетами (М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын).

Среди первых работ по химии нуклеиновых кислот следует отметить определение и сопоставление нуклеотидного состава дезоксирибонуклеиновых кислот (ДНК) в различных низших и высших органических

формах, позволившие вывести ряд характерных закономерностей (А. Н. Белозерский).

Проводится систематический поиск принципиальных подходов к установлению первичной структуры (т. е. последовательности нуклеотидов), пока в более простых объектах — транспортных РНК (А. А. Баев, Д. Г. Кнорре).

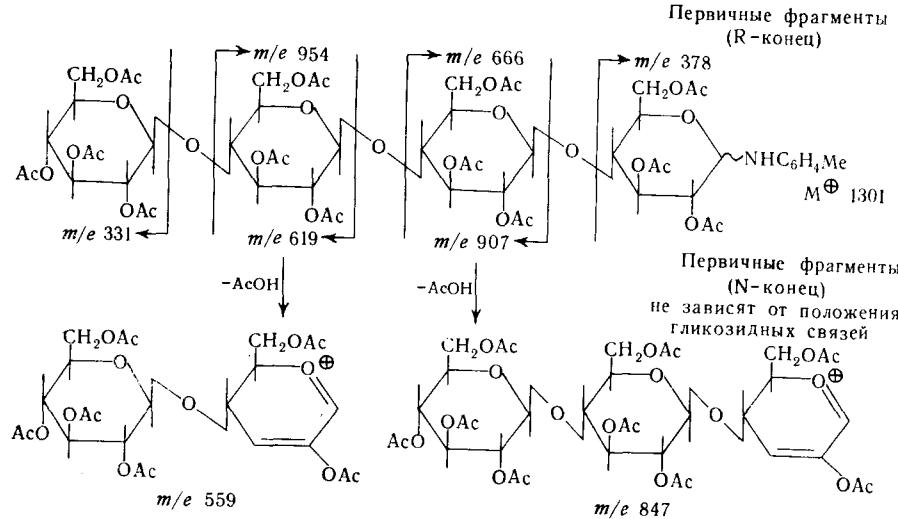
Перспективным способом изучения структуры и функций нуклеиновых кислот и их компонентов является химическая модификация, специфическими агентами для которой служат, в частности, замещенные гидроксиламины (Н. К. Кочетков, Э. И. Будовский). Исследуются соединения нуклеиновых кислот с белками. Наряду с природными нуклеопротеидами изучаются модельные соединения с различными типами связи аминокислота — нуклеотид (М. А. Прокофьев).

Развитие химии углеводов в нашей стране началось с работ П. П. Шорыгина по синтезу неизвестных ранее эфиров целлюлозы, развитых А. Е. Фаворским, С. Н. Даниловым, М. Ф. Шостаковским, З. А. Роговиным, Н. И. Никитиным, М. М. Ушаковым.

Большое число работ посвящено изучению деструкции и окисления целлюлозы и других полисахаридов. Исследованы структура и механизмы реакций крахмала, амилоз, гликогенов, декстранов и др.

В последние два десятилетия много внимания уделяется моно- и олигосахаридам, входящим в состав биологически важных углеводсодержащих полимеров. Наряду с этим изучаются простейшие соединения, моделирующие гликопептиды с различными типами связи. Исследуются синтез и реакционная способность фосфитов и фосфинитов углеводов — промежуточных соединений для синтеза фосфорилированных сахаров (А. А. Петров, Э. Е. Нирантьев). Разработаны методы синтеза С-гликозидов, в частности — с использованием разнообразных фосфоранов в реакции Виттига (Ю. А. Жданов), новые методы создания гликозидной связи (А. Я. Хорлин, А. Ф. Бочков, Г. Б. Еляков).

Создаются эффективные методы структурного анализа углеводов. Разработан масс-спектрометрический метод определения последовательности в олигосахаридах (Н. К. Кочетков, О. С. Чижов):



вторичные фрагменты, наличие их или отсутствие зависит от положения гликозидных связей.

Химия стероидов исследуется в СССР с 30-х годов, когда М. И. Ушаков разработал основы синтеза трансформированных стероидов, в частности 6- и 16-метилпроизводных, обладающих высокой физиологической активностью.

В послевоенный период было создано отечественное производство стероидных гормонов на основе холестерина. В 50-х годах в лаборатории И. Н. Назарова были начаты работы по полному синтезу стероидных соединений, развитые Л. Д. Бергельсоном, И. В. Торговым, В. Ф. Кучеровым, С. И. Завьяловым, В. И. Максимовым. Микробиологические и энзиматические превращения стероидов исследованы Г. К. Скрябиным и Н. Н. Суворовым.

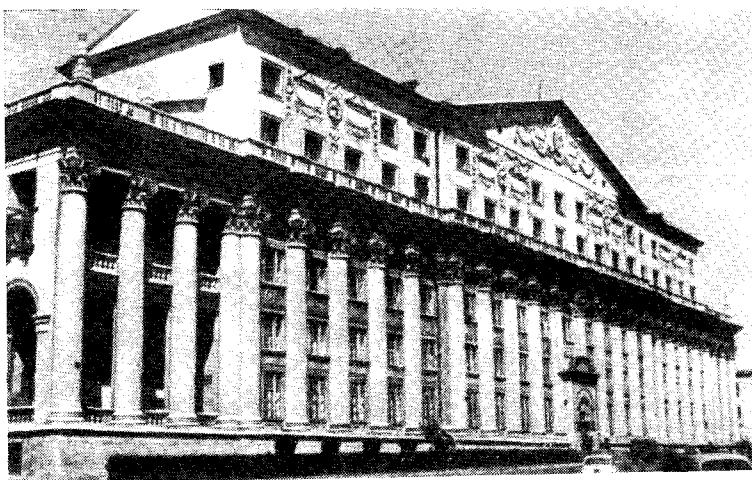


Рис. 29. Институт биоорганической химии им. М. М. Шемякина АН СССР

Исследования синтеза липидов развивались по нескольким направлениям: синтез природных жирных кислот, поиски путей синтеза глициеридов и сфинголипидов, синтез новых типов фосфолипидов.

Глубокое изучение важнейших направлений химии природных соединений, перечисленных выше, а также химии антибиотиков, витаминов и коферментов, алкалоидов осуществляется в ряде институтов Академии наук, ведущими из которых являются: Институт биоорганической химии им. М. М. Шемякина, Институт молекулярной биологии, Институт биохимии им. А. Н. Баха, Институт белка, Институт биологической физики, Институт биохимии и физиологии микроорганизмов.

В результате систематических химических и медико-биологических исследований в СССР создана современная промышленность антибиотиков, производящая все важнейшие антибиотики. Из наиболее важных химических исследований антибиотиков следует упомянуть открытие и установление строения хлорамфеникола и его производных (М. М. Шемякин), синтез и изучение механизма действия циклосерина (Н. К. Кочетков, Р. М. Хомутов, М. Я. Карпейский), установление абсолютной конфигурации тетрациклинов (М. Н. Колосов, А. И. Гуревич), разработку методов синтеза пенициллинов и их аналогов (И. Л. Кнуянц, И. Т. Струков, С. А. Гиллер), общие методы разделения смесей стрептотрицинов (А. С. Хохлов).

Работы по химии алкалоидов, начатые впервые А. Е. Чичибабиным, развивались под руководством А. П. Орехова, Н. А. Преображенского, А. С. Садыкова, С. Ю. Юнусова.

Установлена полная структура важного фермента — цитоплазматической аспартатаминотрансферазы из сердечной мышцы свиньи, содержащего 412 аминокислотных остатков. Этот фермент является одним из самых больших белков, строение которых расшифровано (Ю. А. Овчинников) (рис. 30).

Достижения в химии природных соединений вместе с успехами органической химии самых разнообразных классов соединений составля-

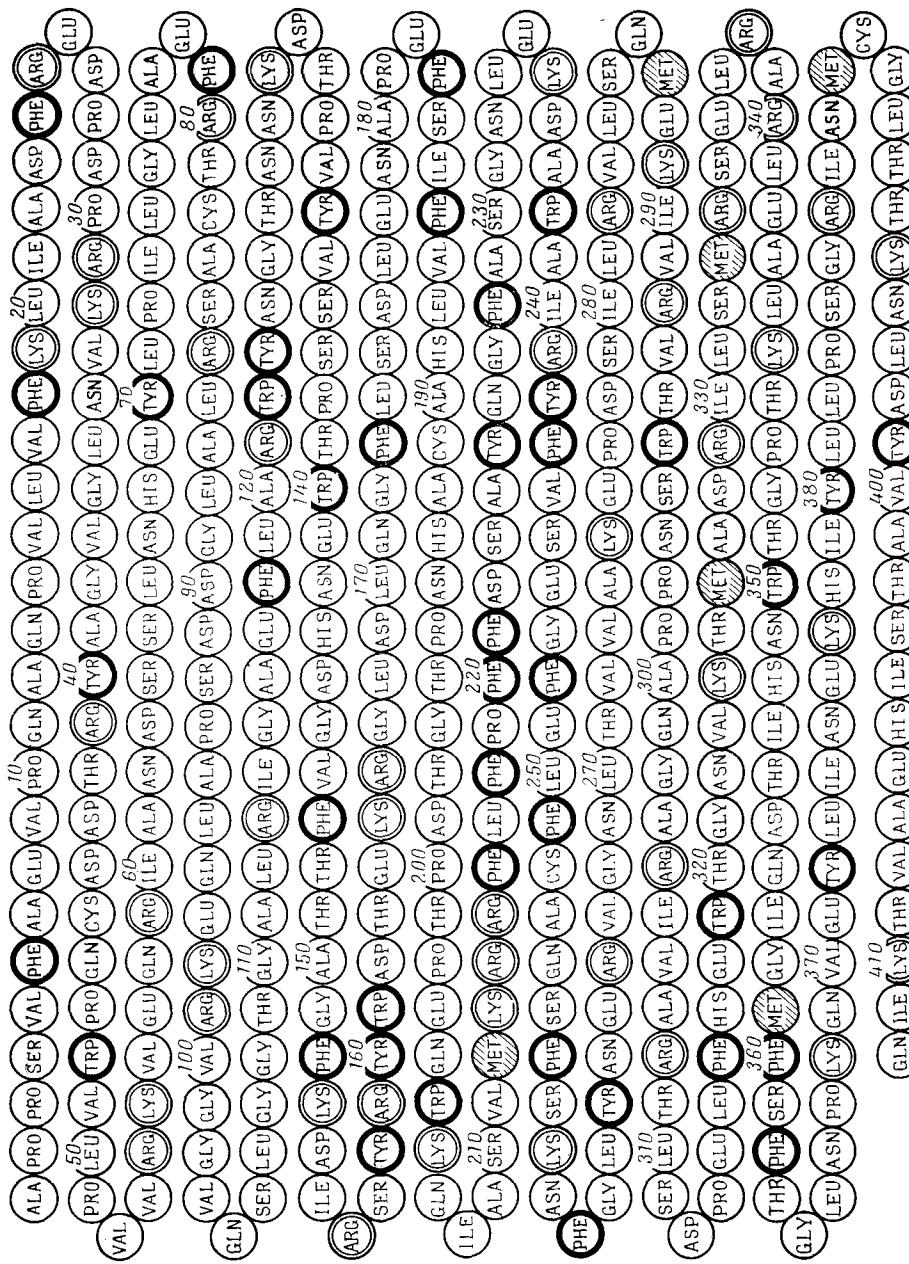
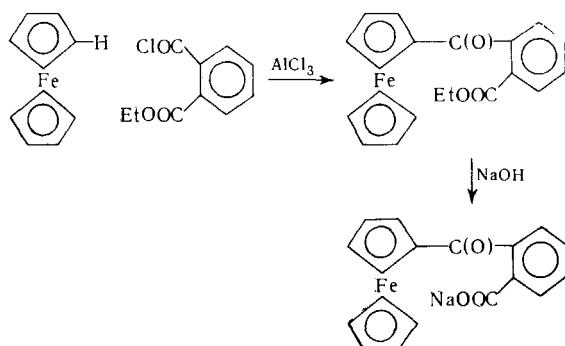


Рис. 30. Аминокислотная последовательность цитоплазматической аспартатаминотрансферазы из сердечной мышцы свиньи

ют основу такой важной отрасли, как химия лекарственных и биологически активных соединений.

В числе различных новых лекарственных препаратов следует отметить ферроцерон, предназначенный для лечения заболеваний, связанных с дефицитом железа в организме, например, железодефицитной анемии различной этиологии, озены и пародонтоза (А. Н. Несмиянов). Действующее начало ферроцерона — натриевая соль *o*-карбоксибензольферроцена получается при ацилировании ферроцена хлорангидридом *o*-карбетоксибензойной кислоты по схеме:



По инициативе А. Н. Несмиянова разрабатываются научные основы синтеза искусственной пищи: методы получения аминокислот, пептидов и белков химическим и микробиологическим путями, исследование химии запаха и вкуса, изучение принципов получения новых пищевых форм.

За последнее время разработаны удобный метод синтеза *DL*-триптофана электровосстановлением индолилнитроакрилатов и их насыщенных аналогов, условия асимметрического синтеза  $\alpha$ -аминокислот в процессе протонного обмена рацемических аминокислот при их комплексовании с металлами переменной валентности, метод синтеза *DL*-глутаминовой кислоты, применяющейся в качестве вкусового агента (В. М. Беликов).

Разработаны удобные пути синтеза разнообразных по структуре гетероциклических соединений типа имидазолинов, оксигидропиrimидинов и дигидротриазинов, представляющих интерес с точки зрения их физиологической активности (С. В. Рогожин).

### Нефтехимия

Исследования химии нефти связаны с именами Д. И. Менделеева, В. В. Марковникова, Н. Д. Зелинского, А. Е. Фаворского, Ф. Ф. Бейльштейна, М. И. Коновалова, С. В. Лебедева, В. Н. Ипатьева, А. В. Топчиева, И. М. Губкина, С. С. Наметкина.

В 70—90-х годах прошлого столетия Д. И. Менделеев изучал нефтеносные месторождения России, предвидя в нефти исключительно ценное сырье для получения органических продуктов. Им впервые была поставлена задача использования природных газов, выдвинута идея подземной газификации каменного угля. С 80-х годов прошлого столетия систематическим изучением нефти занимался В. В. Марковников, предложивший название «нафтены» для одного из классов углеводородов нефтяного происхождения. Он выделил и идентифицировал большое число индивидуальных веществ, изучил их химические и физиче-

ские свойства в сравнении с модельными соединениями. Многие труды Н. Д. Зелинского посвящены исследованиям взаимных превращений углеводородов, разработке препаративных методов получения разнообразных соединений на основе нефтяного сырья. Н. Д. Зелинский создал теорию органического происхождения нефти.

Исследования по химии и технологии нефти и природного газа выполнены С. С. Наметкиным. Он выявил единый механизм нитрующего и окислительного действия азотной кислоты на алифатические,mono- и бициклические углеводороды; изучил присоединение и отщепление элементов воды и галоидводородных кислот к бициклическим соединениям, изомерные превращения камфеновых соединений; открыл перегруппировку, носящую его имя; исследовал стереохимию моно- и бициклических систем.

С. С. Наметкин изучал состав горючих природных газов и нефтей различных месторождений, исследовал химическую природу твердых углеводородов — парафинов и церезинов. Им проведены разнообразные работы по изучению окислительного крекинга, каталитической ароматизации, изомеризации бутиленов в изобутилен и многие другие. Им разработаны ценные методы анализа ароматических углеводородов, непредельных углеводородов в крекинг-бензинах, сернистых и других соединений.

В начале века работы по химии нефти велись в лабораториях высшей школы, главным образом в Московском университете. В первые годы Советской власти были созданы специализированные нефтяные институты, в которых разработаны основы ряда новых процессов нефтехимического синтеза: производство фенола и ацетона, окисей этилена и пропилена, органических кислот и спиртов и др.

Важную роль во внедрении новых нефтехимических процессов, разрабатываемых в Академии наук СССР, играет Московский нефтеперерабатывающий завод (директор Д. В. Иванюков).

Главные направления развития нефтехимии определяются многообразными задачами современного нефтехимического производства: изучение состава и свойств нефтей; создание научных основ их переработки, получения разнообразных мономеров, полимерных материалов, синтетического каучука, химических волокон, поверхностно-активных и моющих средств, растворителей; синтез на основе углеводородов нефти ценных химических материалов. Большой объем исследований выполнен в области изучения состава нефтей различных месторождений (П. И. Санин, А. Ф. Платэ, Г. Д. Гальперн, А. Д. Петров). Сформулированы принципы научной классификации нефтей, объединяющей химический, геохимический и технологический аспекты проблемы (А. А. Петров, Г. П. Курбский).

Идентифицированы сотни разнообразных углеводородов нефтяного происхождения. Разработаны хроматографические методы разделения сложных смесей углеводородов и методы выделения углеводородов определенной структуры.

Проведены разносторонние исследования взаимодействия комплексных соединений металлов переменной валентности с углеводородами и неуглеводородистыми соединениями нефти, позволившие предложить оригинальный метод повышения качества нефтепродуктов (Н. С. Наметкин).

Разработан фотохимический способ выделения золообразующих элементов из нефтей и нефтепродуктов различных месторождений Грузии. Показана способность полициклических ароматических углеводородов сенсибилизировать фотохимическое окисление нафтеновых угле-

водородов минеральных масел. Исследованы содержащиеся в нефтях элементоорганические соединения и, в первую очередь,—сераорганические (Р. Д. Оболенцев).

Синтез и спектроскопическое исследование множества модельных тиофанов, необходимых для идентификации тиофанов сернистых нефтий СССР, выполнены Ю. К. Юрьевым. Изучены реакции разрушения тиофенового и тиофанового кольца, лежащие в основе промышленного обессеривания нефтий.

Изучены процессы пиролиза — основного промышленного метода получения главных продуктов нефтехимического синтеза, непредельных и ароматических углеводородов. В частности, исследованы кинетические закономерности пиролиза парафиновых углеводородов в смесях с олефиновыми, нафтеновыми и алкилароматическими углеводородами.

Использование метода меченых атомов позволило установить зависимость концентрации водорода от состава пиролизуемых смесей и выявить элементарные акты, определяющие характер взаимного влияния углеводородов при их пиролизе (К. П. Лавровский, Р. А. Калиненко). Ведутся работы по созданию комплексной схемы переработки жидкого продукта пиролиза, включающих процессы выделения циклопентадиена, метилциклопентадиена, ароматических углеводородов, получения полимерных смол. Разработан процесс высокоскоростного термоконтактного пиролиза, позволяющий эффективно перерабатывать любые нефтяные продукты, в том числе и сырую нефть.

Перспективным для получения ряда важных нефтехимических продуктов оказался способ проведения химических реакций в плазменной струе при 2000—3000° (Л. С. Полак). За последние годы существенно расширилась тематика в области плазмохимии. Разработаны научные основы плазмохимической технологии: получение ацетилена и технического водорода из природного газа, получение непредельных углеводородов из бензина и сырой нефти, получение синтез-газа для производства винилхлорида. Осуществляется промышленная реализация этих процессов на ряде химических комбинатов.

Фундаментальные исследования каталитических превращений углеводородов, выполненные Н. Д. Зелинским, Б. А. Казанским, А. А. Баландиным, послужили основой для построения теории гидро- и дегидрогенизационного катализа и для внедрения в практику многих реакций.

Разработаны высокоеффективные и селективные катализаторы, в частности катализаторы гидродеметилирования толуола и дегидроциклизации гексана для получения бензола, катализатор дегидрогенизации этилбензола в стирол. Изучены механизмы дегидроциклизации парафинов и олефинов  $C_6$ — $C_8$ . Исследованы процессы дегидроконденсации при каталитическом образовании смолистых и углеобразных продуктов (М. Г. Гоникберг, М. И. Розенгарт, И. И. Брусов, Г. М. Марукян, Г. В. Исагулян).

Разработан экономичный процесс производства дивинила одностадийным дегидрированием бутана на алюмохромовом катализаторе (О. Д. Стерлигов). Разработаны палладий-цеолитный катализатор изомеризации углеводородов, цеолитный катализатор алкилирования бензола олефинами, катализаторы с добавками окислов редкоземельных элементов, активные для гидрирования и дегидрирования и не вызывающие скелетной изомеризации (Х. М. Миначев).

Проводятся исследования по использованию  $\pi$ -аллильных комплексов переходных металлов в качестве катализаторов полимеризации.

Созданы оригинальные катализитические системы для синтеза 1,4-*цис*-полибутадиена. Открыты новые возможности для стереоспецифического катализа.

С целью получения ценных химических продуктов, в частности новых мономеров, широко исследуются процессы димеризации, содимеризации, олигомеризации и соолигомеризации ненасыщенных углеводородов в присутствии комплексных катализаторов (Б. А. Долгоплоск, Б. А. Кренцель, Г. А. Толстиков, В. М. Вдовин, В. С. Алиев, М. М. Ка-либердо, В. С. Гутыря).

Новые гомогенные катализаторы, полученные на основе комплексов рутения, родия, палладия, кобальта, показали высокую избирательность. Удалось, например, осуществить гидрирование *цис*-пентадиена-1,3 в *транс*-пентен-2.

Получены катализаторы на основе металлоорганических комплексов переходных металлов, фиксированных на различных носителях, в том числе на графите (М. Е. Вольгин, Б. А. Долгоплоск, Ю. И. Ермаков).

Исследуются методы синтеза функциональных производных углеводородов и особенно — кислородсодержащих соединений.

Разработан принцип управления процессом жидкокфазного окисления путем введения в систему так называемых стоп-реагентов — веществ, обеспечивающих превращение реакционноспособных промежуточных продуктов в стабильные к окислению соединения (А. Н. Башкиров, В. В. Камзолкин).

Комплексное изучение механизмов реакций, происходящих на плавленых железных катализаторах, и выявление свойств поверхностных промежуточных соединений позволили предсказать и осуществить ряд катализитических синтезов (А. Н. Башкиров, Ю. А. Коган, А. Я. Розовский).

Разработан перспективный в промышленном отношении метод синтеза азотсодержащих производных углеводородов — окислительный аммонолиз толуола, ксиолов, псевдокумола, дурола, хлорзамещенных углеводородов (С. Д. Мехтиев). Предложен процесс получения акрилонитрила окислительным аммонолизом пропилена в реакторе с псевдоожиженным слоем катализатора (Институт катализа СО АН СССР).

Проведена серия работ в области сравнительной химии циклических и непредельных углеводородов и кремнийуглеводородов. Эти исследования, помимо расширения представлений о реакционной способности названных аналогов, привели к созданию новых интересных материалов, перспективных для использования в нефтехимической, металлургической промышленности и некоторых других отраслях народного хозяйства (Н. С. Наметкин).

Развито направление нефтехимии — химия присадок, улучшающих моющие, диспергирующие, противоизносные и другие свойства моторных и специальных масел (П. И. Санин, А. М. Кулиев). Создана полимерная присадка, обеспечивающая процесс перекачки по нефтепроводам высокопарафинистых нефтей (В. П. Мамаев).

### Химия древесины

За последние годы в области химии древесины получены существенные результаты.

Показана обоснованность рассмотрения древесины как поперечно-сшитого полимера. Количество поперечных сшивок в клеточных стенах древесины объясняются изменения в ее свойствах и строении, что от-

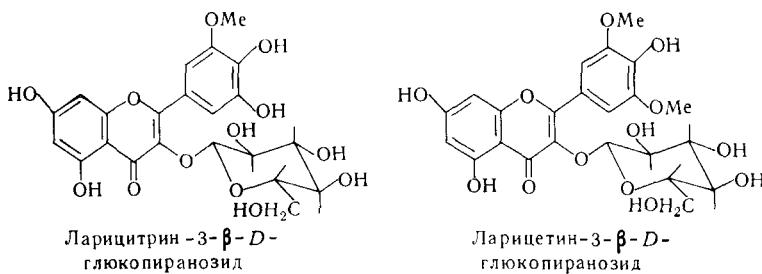
крывает возможность целенаправленного изменения свойств древесины.

Исследованы фенил-пропановые фенольные соединения с сульфогруппой в боковой цепи, моделирующие структурные фрагменты лигносульфоновых кислот. Показано, что наличие  $\text{SO}_3\text{H}$ -группы в боковой цепи стабилизирует  $\text{C}_6-\text{C}_3$ -структурный фрагмент лигнина. Разработан способ приготовления комплексных органоминеральных удобрений на основе гидролизного лигнина.

Показано, что действие солей металлов переменной валентности позволяет направленно изменять надмолекулярную структуру и реакционную способность целлюлозы (Институт физико-органической химии АН БССР).

Разрабатывается технология нового азотнокислого метода получения целлюлозы с использованием образующихся отходов в качестве азотсодержащих органоминеральных удобрений. Получены новые данные, позволяющие считать этот способ перспективным для практики.

Исследование взаимодействия левоглюкозана с различными дизокцианатами показало, что оксипропирированный левоглюкозан пригоден для получения жестких фенополиуретанов (Институт химии древесины АН ЛатвССР). Изучены фенольные соединения хвои, коры и древесины хвойных пород Сибири и Дальнего Востока. Из хвои лиственницы впервые выделены два новых соединения флавоноидного ряда, имеющих принципиальное значение для построения схемы биогенеза веществ этого типа (Иркутский институт органической химии СО АН СССР).



## Химия твердых топлив

М. В. Ломоносов в своем труде «О слоях земных» впервые сформулировал представление о стадийном образовании углей из отмерших растений, претерпевших сложнейшие физико-химические превращения от древесины через торф и бурый уголь в каменный уголь.

В создании науки о топливе принимали активное участие Д. И. Менделеев, В. В. Марковников, В. И. Вернадский, Н. Д. Зелинский, И. М. Губкин, С. С. Наметкин, Н. П. Чижевский, А. А. Скочинский, Ю. А. Жемчужников, Н. М. Караваев, А. Б. Чернышев, Г. Л. Стадников, А. Ф. Добрянский и многие другие. Большую работу провела организованная Академией наук Коксохимическая комиссия под руководством А. Е. Порай-Кошица и Н. М. Караваева. Эта Комиссия руководила не только экспериментальными работами, направленными на обеспечение развивающейся промышленности органического синтеза циклическим сырьем, но и непосредственно участвовала в изучении процессов на предприятиях в целях увеличения ассортимента химических продуктов для органического синтеза на базе переработки углей.

Разработана промышленная классификация углей. Огромный фактический материал, накопленный по качественной характеристике углей,

позволил дифференцировать отечественные угли в зависимости от их свойств на энергетическое топливо для электростанций и на сырье для получения высококачественного кокса, химических продуктов и материалов (А. Б. Чернышов, Н. Г. Титов).

Осуществлены работы по изучению возможностей расширения сырьевой базы коксования за счет использования недефицитных и слабо коксующихся углей. Создана теория образования кокса из угольных смесей. Работы Л. М. Сапожникова по термическому разложению углей и формированию пластической угольной массы коренным образом изменили представление о воздействии экстремальных температур, давления, окислительной и восстановительной среды на структурные превращения угольных веществ.

Проведены теоретические исследования проблемы генезиса углей, в результате которых сложились новые представления о характере геохимических процессов превращения растений в угли. Предложена химическая теория образования багхедов и смешанного гумусосапропеллитового происхождения углей (Г. Л. Стадников).

Результаты петрологических исследований углей позволяют решать широкий круг вопросов классификации и маркировки углей, выбора сырья для технологической переработки (Ю. А. Жемчужников, И. И. Амосов, И. В. Еремин).

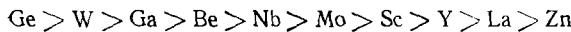
Разработана принципиальная схема полимерной структуры основного органического вещества углей. Эта схема позволила обобщить понятие гуминовых веществ как мономерных молекулярных образований с конденсированными ароматическими ядрами и многофункциональными боковыми заместителями (В. И. Касаточкин, Л. Л. Нестеренко). Большое внимание уделяется вопросам термической переработки углей, катализитическим методам гидрогенизации и окисления углеводородов, типичных для состава топлив.

Разработан способ совместной гидрогенизации угля с высокосернистой нефтью, позволяющий получать до 50% котельного топлива и значительное количество моторного горючего, фенолов, бензола и других химических продуктов (А. В. Лозовой, А. А. Кричко). Изучены перспективные способы переработки углей, торфа и горючих сланцев окислением в щелочной среде, приводящим к разнообразным ди- и поликарбононым кислотам (Т. А. Кухаренко, А. С. Фомин).

Физико-химическое и, в частности, термодинамическое исследование высокотемпературных процессов переработки твердого топлива привело к созданию оригинального метода так называемой энерго-технологической и энерго-химической переработки топлива (А. Б. Чернышов, З. Ф. Чуханов).

Н. П. Чижевский провел исследования по расширению угольной базы коксования, предложил оригинальную конструкцию коксовых печей.

Изучение закономерностей распределения редких элементов и цветных металлов привело к составлению так называемого «ряда сродства» этих элементов к органическому веществу твердых горючих ископаемых:



Разработаны способы получения легкого пористого заполнителя бетонов — аглопорита — путем термической обработки углей при 1100—1200°.

Установлена возможность увеличения в 2,5—3 раза ионообменных свойств торфа методами окислительной деструкции (Н. И. Мицкевич, П. И. Белькевич, Л. Р. Чистова). Выявлено, что при аммонизации торфа

увеличивается его влагоемкость, а фильтрационная способность снижается в 10—15 раз (А. В. Тишкович). Завершены многолетние исследования Н. М. Караваева по созданию основ общей классификации ископаемого топлива.

### Высокомолекулярные соединения

Химия высокомолекулярных соединений как самостоятельная глава химии сложилась в начале этого столетия. Представления о высокомолекулярных веществах как важном классе химических соединений сформировались, в основном, благодаря работам химиков-органиков. Начало исследований в этой области связано с работами А. М. Бутлерова, И. Л. Кондакова, И. П. Остромысленского и П. П. Шорыгина.

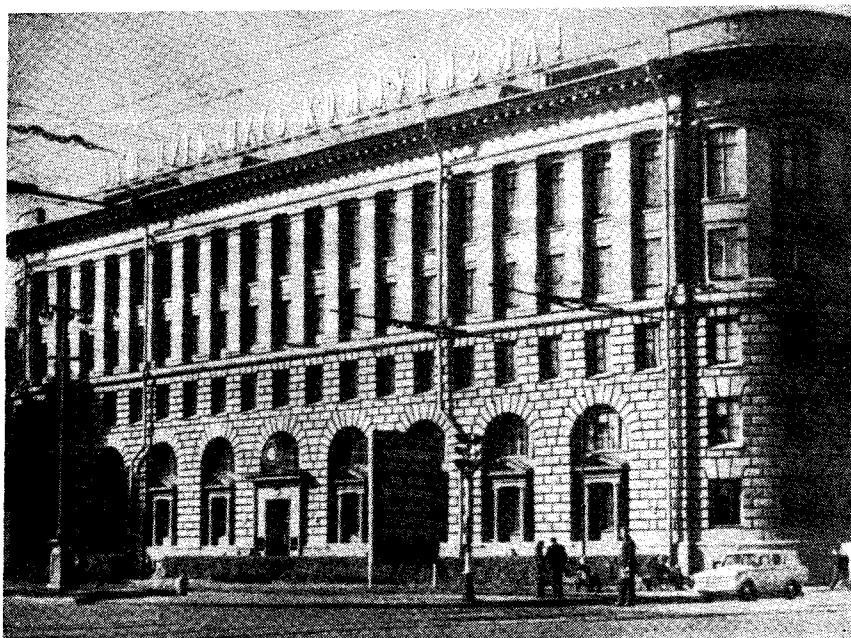


Рис. 31. Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

С. В. Лебедев разработал промышленный способ получения синтетического каучука на основе бутадиена. Изучение поликонденсационных и полимеризационных процессов позволило разработать основы промышленного производства фенолформальдегидных смол, кремнийорганических полимеров, синтетических каучуков, полимеризационноспособных олигомеров, полимеров для химических волокон и других полимерных материалов. Разработка учения о полимеризационных и изомеризационных процессах определила развитие многих разделов химии мономеров.

А. Е. Фаворский, И. Н. Назаров, М. Ф. Шостаковский предложили методы получения винилэтинилкарбинолов и виниловых эфиров. Эти мономеры нашли широкое применение для производства разнообразных полимеров и сополимеров (клей, пластификаторы, лекарственные вещества).

К. А. Андрианов нашел удобные методы синтеза эфиров ортокремневой кислоты и впервые получил полиорганосилоксаны, нашедшие широ-

кое применение при производстве термостойких полимеров, использующихся для тепло- и электроизоляции различных изделий, производства смазочных веществ, пластических масс, резин, лакокрасочных покрытий.

Широкое применение при получении полимерных материалов нашли фосфорсодержащие (А. Е. Арбузов, Б. А. Арбузов, А. Н. Пудовик, М. И. Кабачник), фторорганические (И. Л. Кнуниц) и разнообразные элементоорганические соединения (А. Н. Несмейнов).

Изучены закономерности, связывающие химическое строение мономеров с их реакционной способностью.

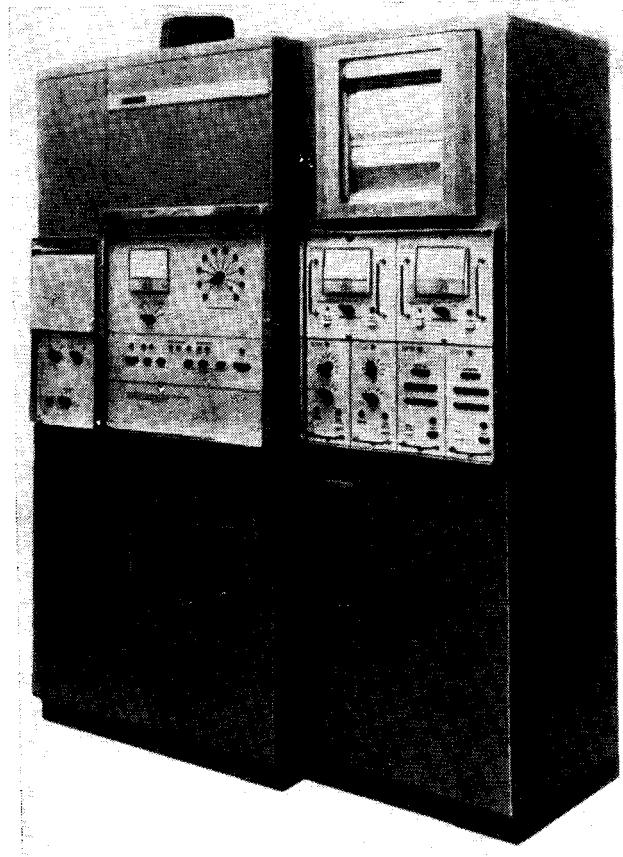


Рис. 32. Автоматический жидкостный хроматограф ХЖ-1303 для определения молекулярно-весового распределения полимеров, разработанный специальным конструкторским бюро аналитического приборостроения (СКБ АП АН СССР) и Институтом высокомолекулярных соединений АН СССР

В начале 60-х годов возникло новое направление, основанное на возможности изменения реакционной способности мономеров путем их комплексования с разнообразными веществами. Исследования в этой области, начатые В. А. Каргиным и В. А. Кабановым, открывают перспективы для моделирования биосинтеза полимерных соединений. Исследованы механизмы процессов полимеризации и поликонденсации.

Разработана теория радикальной полимеризации и сополимеризации (С. С. Медведев, Х. С. Багдасарьян, А. Д. Абкин). Исследована кинетика и механизм окислительно-восстановительного инициирования цепной полимеризации (Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова) и активации радикальной полимеризации комплексообразователями (В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, Е. Б. Миловская и др.).

Исследование элементарных процессов при радикальной полимеризации винильных мономеров и катионной полимеризации формальдегида и окисей алкиленов привело к открытию передачи цепи (С. С. Медведев) и передачи цепи с разрывом (Н. С. Ениколопов). Эти процессы позволяют целенаправленно регулировать молекулярный вес, молекулярно-весовое распределение и структуру полимеров, а также осуществлять процессы теломеризации (А. И. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина).

Проведены широкие исследования особенностей неингибиированной и ингибиированной гетерофазной полимеризации многофункциональных мономеров и олигомеров до глубоких стадий превращения (Г. П. Гладышев, Г. В. Королев, Н. Н. Творогов). Эти работы создали научную основу промышленных процессов получения и модификации ряда полимерных материалов.

Исследовано влияние надмолекулярной организации полимеризующихся соединений на кинетику их превращения в цепные и сетчатые полимеры. Так, был обнаружен и исследован эффект активации радикальной и ионной полимеризации акриловых мономеров и олигомеров, обусловленный благоприятным расположением двойных связей в жидкокристаллических и ассоциативных агрегатах молекул жидкой фазы (Б. А. Кренцель, Ю. Б. Америк, Н. Н. Творогов, Т. Э. Липатова) или при кристаллизации мономеров (В. А. Каргин, Н. Н. Семенов, В. А. Кабанов и др.).

Новое направление в химии полимеризационных процессов открывают работы по полимеризации в экстремальных условиях. Ю. С. Заславский, А. А. Берлин, Р. Н. Заславский и М. И. Черкашин исследовали полимеризацию различных мономеров и олигомеров в условиях трения, приводящую к образованию на трещущихся поверхностях полимерных пленок, в несколько раз снижающих их износ. Н. С. Ениколопов и А. А. Жаров изучали полимеризацию под сверхвысоким давлением со сдвигом. Проведены работы по полимеризации в ударных волнах.

Первые соображения о механизме катионной полимеризации были выдвинуты М. Д. Львовым, Г. Г. Густавсоном и И. Л. Кондаковым в конце прошлого века. С. С. Медведев, А. Р. Гантмахер, Б. Л. Ерусалимский исследовали механизмы полимеризации многих непредельных соединений в присутствии катионных катализаторов, в частности была выявлена роль  $\pi$ -комплексов олефин — катализатор. Специфика катионной полимеризации циклов нашла отражение в работах Н. С. Ениколопова, С. Г. Энтелиса, Е. Б. Людвиг и др.

Работы по анионной полимеризации начаты С. В. Лебедевым, который использовал наблюдения А. А. Кракау и И. Л. Кондакова о возможности проведения полимеризации в присутствии металлического натрия. Трудами С. С. Медведева, А. Р. Гантмахер, А. А. Короткова, Б. Л. Ерусалимского были выяснены многие вопросы кинетики и механизма процесса и установлено влияние природы щелочного металла на состав и строение образующихся полимеров.

Изучены процессы ионной теломеризации (А. А. Петров, А. Л. Клебанский, М. Ф. Шостаковский) и получены ценные продукты, находящие применение в промышленности полимерных материалов.

Процессы стереоспецифической полимеризации изучали С. С. Медведев, А. А. Коротков, А. В. Топчиев, Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Н. М. Чирков, Б. А. Кренцель, Г. А. Разуваев. Была установлена роль соединений кобальта и титана в комплексных катализаторах и предложено несколько новых катализитических систем, в том числе  $\pi$ -аллильные комплексы для полимеризации диеновых углеводородов.

К. А. Андрианов, В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, Л. Б. Соколов, С. В. Виноградова провели комплекс исследований механизма равновесной и неравновесной поликонденсации, выявили влияние избытка реагентов, сопутствующих реакций и условий проведения процесса на средние молекулярные веса и молекулярно-весовое распределение. А. А. Берлин исследовал поликонденсацию ди- и полиолов и двухосновных кислот (или их производных) в присутствии непредельных одноосновных кислот, и на основе полученных данных разработал общий метод синтеза полимеризационноспособных акриловых олигомеров с концевыми или регулярно повторяющимися реакционными группами (метод конденсационной теломеризации). Указанные работы явились научной основой промышленного производства ряда высокополимеров (полиамиды, полиэфиры) и полимеризационноспособных олигомеров (олигоэфироакрилаты и их аналоги).

Изучались механизм и кинетика процессов полиприсоединения диизоцианатов к диолам, приводящих к полиуретанам (Ю. Л. Спирин, Т. Э. Липатова, С. Г. Энтелис и др.).

Разработка таких методов синтеза полимеров, как окислительная дегидрополиконденсация, полидиазотирование, поликоординация, поликлизация и др. привели к созданию высокотермостойких полимеров с системой сопряженных ароматических и гетероциклических ядер с полупроводниковыми и каталитическими свойствами (В. В. Коршак, А. М. Сладков, Б. А. Кренцель, Б. Э. Давыдов, Я. М. Паушкин, И. Л. Котляревский, А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, М. И. Черкашин).

Среди работ, способствовавших развитию промышленного производства полимерных соединений и материалов на их основе следует отметить исследования по полимеризации этилена, связанные с именами В. Н. Ипатьева, М. С. Немцова, А. И. Динцеса, разработку научных основ производства полипропилена (А. В. Топчиев, Н. М. Чирков, Б. А. Кренцель), создание отечественных синтетических каучуков (Б. А. Долгоплоск, А. И. Якубчик, А. А. Коротков, В. Ф. Евстратов).

Исследования по получению поливинилхлорида начал в нашей стране в 1912 году И. И. Остромысленский. Развитие этих работ привело к организации промышленного производства полимеров и сополимеров винилхлорида. Работы С. М. Ушакова и П. П. Шорыгина стимулировали промышленное производство полистирола и поливинилацетата, а упомянутые выше работы Г. С. Петрова создали основы производства фенолформальдегидных и карбамидных смол и пластических масс.

Промышленное производство полиамидов и ароматических полиэфиров основано на исследованиях В. В. Коршака, И. Л. Кнунианца, З. А. Роговина, А. Н. Несмейanova, Р. Х. Фрейдлиной, А. А. Стрепищева и др.

Разработанные композиции олигомеров с каучуками и термопластиками позволили создать новые промышленные методы получения и модификации резин, эластомеров, армированных пластиков, покрытий, герметиков и других полимерных материалов (А. А. Берлин, А. С. Кузьминский, Г. Н. Петров, И. С. Альшиц, М. С. Акутин, И. Я. Каплунов и др.)

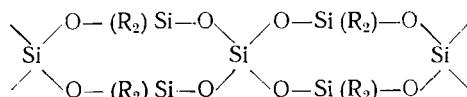
Изучение механохимии блок- и привитой сополимеризации и превращений в цепях полимеров создали основы промышленного производства высокоударопрочных полистирола и поливинилхлорида, модифицированных целлюлозных волокон и тканей и ряда других полимерных материалов. Успехи в области вулканизации эластомеров связаны с оригинальными исследованиями Б. П. Жукова, Б. А. Догадкина и др.

Начата разработка новой области полимерной науки — химии полимеров с системой сопряжения. Выявлена специфика формирования надмолекулярной организации и свойств этих полимеров, доказано наличие в них низколежащих триплетных уровней и парамагнитных центров, влияющих на их реакционную способность и электрофизические свойства (А. А. Овчинников, Л. А. Блюменфельд, А. А. Берлин и др.). Важное практическое значение указанных полимеров связано с их применением в качестве фоточувствительных материалов, органических полупроводников, ингибиторов высокотемпературной деструкции эластомеров и жесткоцепных полимеров, структурных модификаторов, основы для получения высокотермостойких пластиков.

Из элементоорганических полимеров особое значение приобрели кремнийорганические полимеры в связи с удивительным сочетанием в этом классе соединений целого комплекса полезных свойств, высокой тепло- и морозостойкости, высоких диэлектрических характеристик, хороших адгезионных свойств, отсутствия токсичности и др.

В 1937 г. К. А. Андрианов получил первый в мире патент на практическое использование кремнийорганических соединений, а в 1940 г. разработал промышленный метод получения четыреххлористого кремния — важнейшего исходного продукта для синтеза полисилоксанов — путем реакции хлора с 35—65 %-ным ферросилицием при 200°. Изучен механизм получения замещенных эфиров ортокремневой кислоты. Выбор прогрессивного технологического приема получения органохлорсиланов в «кипящем» слое позволил организовать крупные промышленные производства по получению метил-, этил- и фенилхлорсиланов.

Развиты представления о циклонеиной структуре продуктов, получающихся при совместном гидролизе ди- и трифункциональных органохлорсиланов. Реакция согидролиза органохлорсиланов с хлористым алюминием в щелочных средах использована для получения полиоргano-алюмосилоксанов, получены органоспироцикlosилоксаны с заданным положением органосилоксановых групп в спироцикле:



Налажено производство большого ассортимента кремнийорганических мономеров и полимеров.

Изучение деструкции и стабилизации полимеров начато в работах С. В. Лебедева, Б. А. Долгоплоска, Г. А. Разуваева, В. А. Каргина,

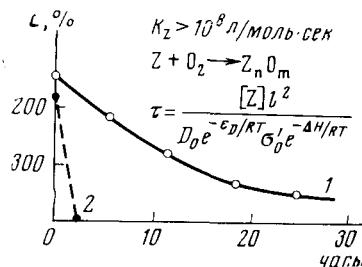


Рис. 33. Стабилизация термостойких полимеров. Изменение относительного удлинения при разрыве резины на основе СКТВ-2 при старении на воздухе (350°). 1 — стабилизированный образец, 2 — контроль

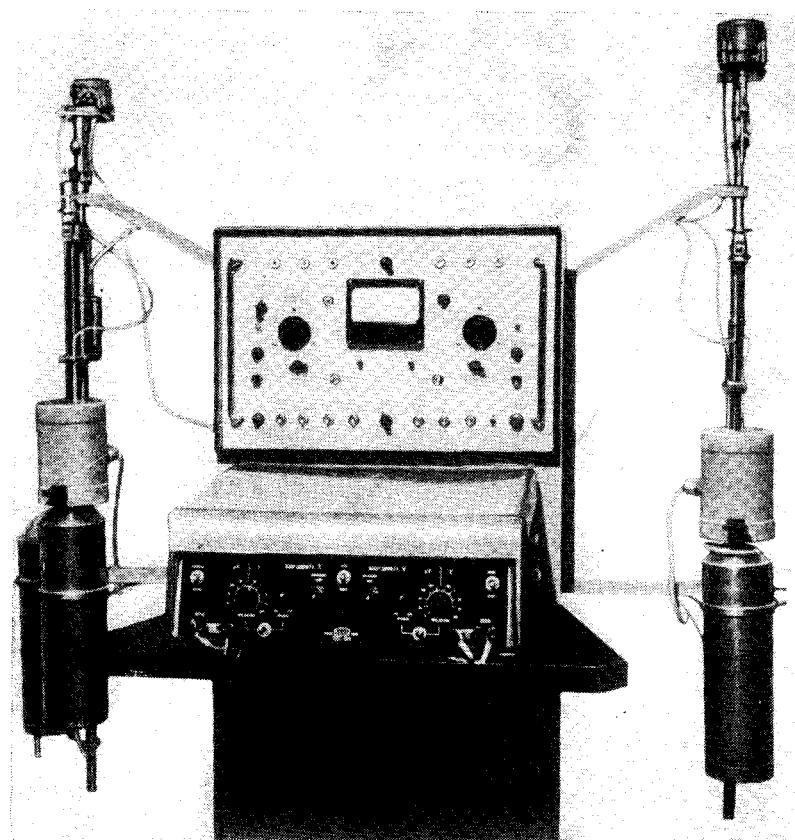


Рис. 34. Автоматическая установка для регистрации термомеханических свойств полимеров, разработанная в Институте органической и физической химии им. А. Е. Арбузова АН СССР

М. Б. Неймана, А. С. Кузьминского. Кинетические исследования по стабилизации и стабилизации полимеров ведут А. Л. Бучаченко, Г. П. Гладышев, Е. Т. Денисов, В. В. Ершов, Г. Е. Заиков, В. Б. Миллер, Э. Г. Розанцев, Д. Я. Топтыгин, В. Я. Шляпинтох, Ю. А. Шляпников и др. Изучены кинетические закономерности окислительной деструкции, действие различных стабилизаторов на окисление полимеров, синергический эффект ряда ингибиторов. Открыто свойство химических соединений, генерируемых (в результате превращения инертных веществ) в полимерных композициях или изделиях и взаимодействующих с высокой скоростью с кислородом (или свободными радикалами) с образованием инертных продуктов, стабилизировать полимерные материалы от окислительной и (или) термической деструкции при температурах 300—400° и выше (рис. 33).

Синтезированы разнообразные иминоксильные радикалы, которые находят широкое применение в качестве «меток» и хорошо зарекомендовали себя как эффективные стабилизаторы ряда полимеров. Ведутся работы по модификации полимеров, позволяющие продлевать «срок жизни» полимерным композициям (Н. С. Ениколопов, С. Р. Рафиков, З. А. Роговин, Х. У. Усманов, Н. А. Платэ и др.).

Первые исследования физико-химии полимеров были направлены на изучение механических свойств полимеров с учетом релаксационных

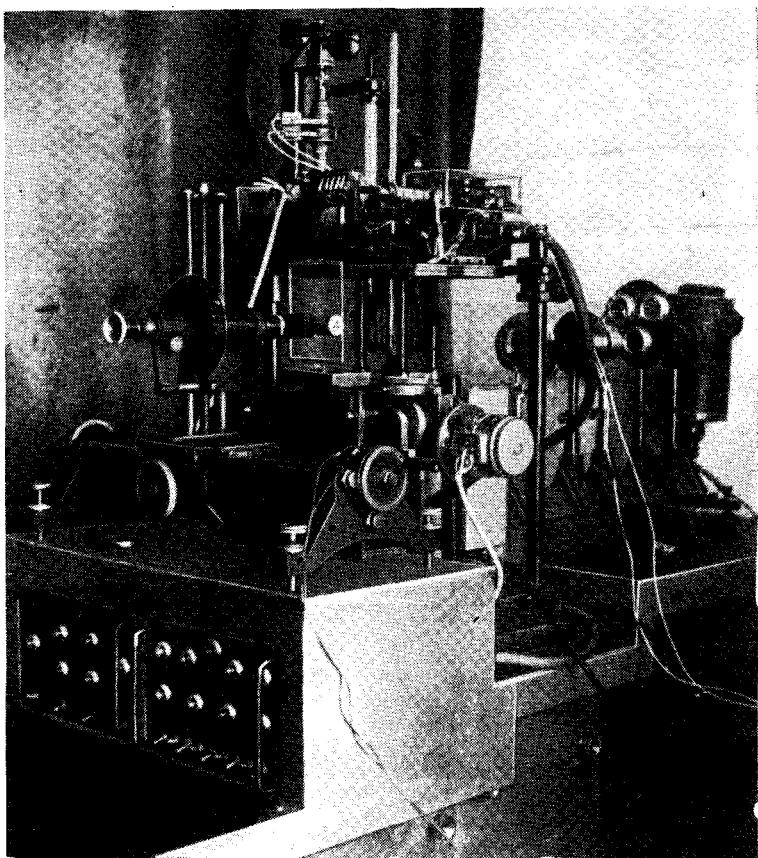


Рис. 35. Прибор для изучения релаксации и ползучести полимеров оптико-механическим методом (Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова АН СССР)

явлений, сопровождающих деформацию и разрушение. Полученные результаты составили основу современной физико-химии полимеров (А. П. Александров, П. П. Кобеко, Ю. С. Лазуркин, В. А. Карагин, Г. Л. Слонимский, М. В. Волькенштейн, С. Е. Бреслер, С. Я. Френкель, Е. В. Кувшинский, Г. И. Гуревич).

Показано, что обычные представления, справедливые для растворов низкомолекулярных веществ, применимы и к растворам полимеров. В. Н. Цветков исследовал растворы полимеров с целью получения информации о структуре и конформации растворимых молекул. А. А. Тагер, В. П. Зубов развили исследования в области термодинамики растворов, процессов набухания, пластификации и студнеобразования.

Работы в области реологии полимеров начали и развили П. А. Ребиндер и Г. В. Виноградов.

А. Н. Журков, Г. М. Бартенев, В. Е. Гуль, А. Л. Рабинович, Ю. М. Малинский развили теоретические представления о природе деформирования и прочности полимеров и армированных пластиков, а также изучили релаксационные свойства высокоэластичных полимеров. В. А. Карагин и Т. И. Соголова создали методы модификации надмолекулярной структуры и физико-механических свойств полимеров.

Вопросы физико-химии поверхностных явлений в полимерных системах исследованы в работах Ю. С. Липатова, Ю. А. Эльтекова, а основы теории адгезии заложены трудами Б. В. Дерягина, В. Е. Басина, С. С. Воюцкого. Указанные исследования имеют не только большое теоретическое, но и практическое значение, особенно для целенаправленного получения адгезивов, защитных покрытий, связующих, армированных пластиков и др.

### НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Начало количественных исследований в неорганической химии связано с трудами М. В. Ломоносова. В XVIII в. накапливались сведения о составе и свойствах различных веществ, открывались новые элементы. Создание в XIX в. атомно-молекулярного учения, открытие стехиометрических законов химического взаимодействия веществ, формулирование таких понятий как атом, эквивалент, молекула, валентность, позволили начать разработку теоретических основ неорганической химии.

Новый этап развития химии связан с открытием Д. И. Менделеевым периодического закона и периодической системы элементов (1869 г.).



Рис. 36. Институт неорганической химии СО АН СССР

Открытия физики начала XX в.— обнаружение радиоактивности, определение сложной структуры атома, развитие квантовой теории строения атома — поставили перед неорганической химией задачи изучения строения атомов и молекул, установления связи строения с их химическими свойствами.

В 1918 г. в Петрограде был организован Институт физико-химического анализа, директором которого стал Н. С. Курнаков, и Институт пластины под руководством Л. А. Чугаева. В 1934 г. эти учреждения и лаборатория общей химии были объединены в Институт общей и неорганической химии (ИОНХ).

В 1919 г. были созданы Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгисидам (НИУИФ) и Институт химических реакти-

вов (ИРЕА), в 1920 г.— Государственный институт прикладной химии (ГИПХ), в 1922 г.— Радиевый институт во главе с В. И. Вернадским; в дальнейшие годы — многие другие учреждения и лаборатории, занимающиеся всеми аспектами неорганической химии.

Современная неорганическая химия широко использует достижения других отраслей химии, теоретические представления и методы физики, кристаллографии, кристаллохимии и теории строения молекул.

Наибольшее развитие получили следующие основные разделы неорганической химии: химия простых неорганических соединений, химия металлов и сплавов, химия редких элементов, радиохимия, химия комплексных соединений, химия полупроводниковых материалов, химия природных солей, квантовая неорганическая химия.

### Химия простых соединений

Объектом исследований химии простых соединений стали строение и химические свойства практических всех элементов периодической системы и их простейших соединений.

Н. С. Курнаков ввел представление о химическом индивиде, фазах переменного состава, дальтониках и бертолидах, предложил построение диаграмм состояния, отражающих свойства и прочность химического соединения.

Физико-химический анализ был применен для изучения многих простейших неорганических соединений; доказано единство построения диаграмм для веществ разных классов, обнаружены соединения с необычной валентностью, установлено широкое распространение фаз переменного состава, разработаны геометрические методы изображения химических систем (Н. П. Радищев, В. Я. Аносов, А. Г. Бергман, М. И. Равич).

В 30-х годах физико-химический анализ стал объективным методом изучения сложных систем. Исследовались металлы и сплавы (В. А. Немилов, Н. В. Агесев, Г. Г. Уразов, В. И. Михеева), расплавы солей (А. Г. Бергман, Н. К. Воскресенская, Н. С. Домбровская, Н. П. Лужная), многокомпонентные водносолевые системы (В. И. Николаев, И. Н. Лепешков).

На основе физико-химического анализа систем с участием хлоридов многовалентных элементов разработана хлорная металлургия редких и цветных металлов (Г. Г. Уразов, И. С. Морозов и В. И. Евдокимов).

Значительное развитие получили методы синтеза соединений легких элементов, хлорной кислоты и ее производных, гидридов переходных металлов, бороводородов и их производных и т. д. (С. З. Макаров, А. Ф. Жигач, В. И. Михеева, В. Я. Росоловский и др.). И. И. Вольнов получил большое число пероксидов и озонидов. В. Я. Росоловский и Г. Б. Манелис провели цикл исследований цепного разветвленного разложения хлорной кислоты.

В МГУ разработаны методы синтеза и проведено физико-химическое исследование нового класса веществ — комплексных гидридов алюминия состава  $AlH_3 \cdot nBH_3 \cdot mZ$ , где  $Z$  — азот- или кислородсодержащий лиганд. Показано, что эти соединения являются эффективными восстановителями и компонентами катализитических систем типа Циглера — Натта.

А. В. Новоселовой осуществлен синтез новых соединений бериллия. Синтезированы высокополимерные аллоксоацетаты  $[Be(OOCCH_3)OR]_n$ , окси- и гидроксиацетаты бериллия. Получены также аллоксигалогениды  $Mg$  — перспективные катализаторы процессов полимеризации.

Возможность практически полной термической диссоциации природных фосфатов с получением пятиокиси фосфора показана С. И. Вольфковичем.

Важные данные о кислотно-основных равновесиях фторидов с участием фтористоводородной кислоты получены И. В. Тананаевым, Н. С. Николаевым и Ю. А. Буслаевым. Разработан метод получения монокристаллов хлористой меди, пропускемость света которых находится на уровне лучших мировых образцов. Синтезированы и изучены вольфраматы таллия, бария, стронция, вольфраматы редких элементов. Методом рентгеноэлектронной спектроскопии изучены фториды элементов I—VI групп, оксофториды, полимерные фториды. Синтезированы перенаты Cu, Ni, Pb, хроматы, ниобаты и танталаты Ва различного состава.

Получила развитие химия полупроводниковых материалов (Н. П. Сажин) и диэлектриков, химия редких, рассеянных и редкоземельных элементов (И. В. Тананаев, К. А. Большаков).

Таков далеко не полный перечень работ в области синтезов и свойств простых неорганических соединений, проводимых в настоящее время.

Развиваются исследования с применением физических методов: рентгенографии, спектральных методов изучения магнитных свойств.

Разрабатываются методы синтеза чистых металлов, необходимых для радиотехники, химии полупроводников. Под руководством Ю. А. Золотова выполнены исследования экстракции более 20 цветных и благородных металлов с использованием в качестве экстрагентов серусодержащих органических соединений. Предложены селективные экстрагенты для извлечения меди, таллия, серебра и некоторых других металлов, пригодные как для лабораторного, так и для промышленного использования.

Для отделения трансплутониевых элементов от редкоземельных эффективным оказалось применение смесей нейтрального и катионного экстрагентов.

Л. Ф. Кузиной разработан новый безводородный способ получения металлического технеция, осуществленный в промышленности.

### Металлы и сплавы

Многие закономерности образования сплавов, методы их изучения и получения сплавов с ценными свойствами были впервые открыты и сформулированы Д. И. Менделеевым, Н. С. Курнаковым, А. А. Байковым, П. М. Аносовым, Л. К. Черновым, Е. С. Федоровым, А. А. Бочваром, А. А. Ржешотарским и многими другими.

Одним из важных направлений химии металлов является изучение характера их межатомной связи. Н. В. Агеев исследовал характер распределения электронной плотности в межионном пространстве и показал, что взаимодействие металлов происходит путем непрерывного перехода электронного облака от одного атома к другому.

Н. С. Курнаковым установлено, что химия сплавов является химией непрерывных отношений, т. е. наблюдается образование фаз переменного состава (твердых растворов), в которых происходит непрерывное изменение концентрации составляющих компонентов. Свойства сплавов являются непрерывной функцией концентрации компонентов. Особым закономерностям подчиняется и процесс заполнения электронами энергетических зон в металлических кристаллах.

Связь свойств систем металл — металл, в частности теплот образование, со строением их электронных оболочек показана в работах

Ю. М. Голутвина. Большое значение для понимания границ растворимости металлов друг в друге и возможностей образования твердых растворов имела зонная теория (С. Т. Конобеевский). Исследования твердых растворов, образующихся в металлических системах, в течение многих лет проводили Н. С. Курнаков, Г. Г. Уразов, Н. И. Степанов, А. Т. Григорьев, В. А. Немилов, П. Я. Сальдау, Н. Х. Абрикосов, О. С. Иванов, И. И. Корнилов, В. И. Михеева и многие другие учёные. Показано, что растворение компонентов при образовании твердых растворов является особым видом химического взаимодействия, что все твердые растворы образуются с положительным тепловым эффектом вследствие возникновения химической связи атомов растворяющегося металла с молекулами растворителя.

Изучены реакции, протекающие в твердых растворах и приводящие к изменению физических, механических и других свойств сплавов (Н. В. Агеев, А. А. Бочвар, С. А. Погодин, В. Н. Аносов, Е. М. Савицкий, Н. В. Грум-Гржимайло, Г. И. Чуфаров). Установлено, что необходимыми условиями для образования твердых растворов являются изоморфность кристаллических структур отдельных компонентов, близость размеров их атомов и определенное соотношение электроотрицательности и потенциалов ионизации. Создана классификация твердых растворов.

В настоящее время исследование свойств твердых растворов проводится в ИОНХ, Институте химии силикатов АН СССР, Институте химии Уральского научного центра и других. В частности показано, что тройной сплав на основе двуокиси циркония  $ZrO_2 - Y_2O_3 - Nd_2O_3$  обладает цennыми электрофизическими свойствами и тугоплавкостью и может быть рекомендован для изготовления высокотемпературных электродов МГД-генераторов (Э. К. Келлер). Изучаются свойства системы двуокись гафния — окись магния, обладающей высокой электропроводностью. Проведен цикл исследований взаимодействия, закономерностей изменения состава соединений и полиморфных превращений в системах вольфраматов и молибдатов щелочных и редкоземельных металлов. Исследована растворимость окислов  $Mg$ ,  $Ca$ ,  $Al$ ,  $La$ ,  $Nd$ ,  $Zr$  в расплавах  $NaF - MgF_2$  и окиси лантана в системах  $NaF - MgF_2$  ( $CaF_2$ ,  $SrF_2$ ,  $BaF_2$ ).

Разрабатываются методики синтеза и разделения новых соединений с особыми свойствами. Изучаются также соединения металлов — двух-, трех- и многокомпонентные, число которых в настоящее время достигло 10 тыс., и соединения металлов с неметаллами — кислородом, водородом, азотом, кремнием, бором, углеродом. Многие из них обладают особыми свойствами: сверхпроводимостью, жаропрочностью, твердостью. Разработан метод получения металлических соединений с заданными электрическими и механическими свойствами. Особо твердые сплавы созданы на основе карбидов различных металлов — вольфрама, титана, кобальта, молибдена, железа и др. (Н. С. Уманский, Г. В. Самсонов, В. И. Еременко, И. И. Францевич, В. Е. Иванова и др.). Разработана и реализована в заводских условиях методика синтеза карбонитрида титана, на основе которого могут быть получены сплавы, не уступающие по твердости сплавам на основе карбида вольфрама.

Разработаны методы низкотемпературного синтеза оксонитридов, оксофосфидов и оксоборидов ряда переходных элементов (Ю. А. Буслаев). Изучены свойства дисилицида молибдена, обладающего повышенной жаропрочностью, создано производство нагревателей высокотемпературных печей.

Для синтеза тугоплавких соединений А. Г. Мержанов предложил метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Соединения разных классов, полученные этим методом (их свыше 70),

## Соединения, полученные методом СВС

Соединения	Группа металлов периодической таблицы							Основные свойства
	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
Нитриды	Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	BN AlN	TiN, ZrN, HfN	VN, NbN, TaN, Ta <sub>2</sub> N	—	—	—	термостойкость, сверхпроводящие и полупроводник. св-ва, хим. стойкость, электро- и теплоизоляц. св-ва.
Карбиды	—	—	TiC, ZrC HfC, SiC	VC, NbC, Nb <sub>2</sub> C, TaC	WC	—	—	высокие т. пл., высокая твердость, абразивные св-ва
Бориды	MgB <sub>2</sub> , MgB <sub>4</sub> , MgB <sub>6</sub>	—	TiB, TiB <sub>2</sub> , ZrB <sub>2</sub> , ZrB <sub>1</sub> , HfB <sub>2</sub>	NbB, NbB <sub>2</sub> , TaB, TaB <sub>2</sub>	CrB, CrB <sub>2</sub> , MoB, Mo <sub>2</sub> B, MoB <sub>2</sub> , Mo <sub>2</sub> B <sub>6</sub> , WB, W <sub>2</sub> B, WB <sub>2</sub>	MnB	FeB NiB	стойкость к распл. металлам, абразивные св-ва, малое сечение захвата нейтронов
Силициды	—	—	TiSi, TiSi <sub>2</sub> , ZrSi, ZrSi <sub>2</sub>	—	MoSi <sub>2</sub>	—	—	высокая стойкость против окисления при высоких т-рах
Халькогениды	—	—	TiSe	NbSe <sub>2</sub> , TaSe <sub>2</sub>	MoS <sub>2</sub> , MoSe <sub>2</sub>	—	—	высокие антифрикционные св-ва
Твердые растворы			TiC—WC, Ni—Al, MoS <sub>2</sub> —NbS <sub>2</sub> , BC—BN, NbC—NbN, TiC—TiN, TaC—TaN, TiB <sub>2</sub> —MoB <sub>2</sub> , Nb <sub>x</sub> Zr <sub>1-x</sub> C <sub>y</sub> N <sub>1-y</sub>					высокая твердость, сверхпровод. св-ва, антифрикционные свойства.

приведены в таблице, из которой видно, что почти все они обладают важными для практики свойствами — термостойкостью, хемостойкостью твердостью и т. п. Особый интерес представляют тугоплавкие соединения, температура плавления которых выше 3500° К: TaC, HfC, NbC, ZrC, HfN, TaB<sub>2</sub>. Разработан метод получения карбида циркония, являющегося одним из основных конструкционных материалов в ядерной технике. Найдены условия, при которых синтезированный продукт имеет высокую степень чистоты.

Большой интерес представляют металлические соединения, обладающие свойством сверхпроводимости при температуре жидкого гелия, в настоящее время их известно около тысячи.

Квантовая химия неорганических соединений — один из молодых разделов неорганической химии, получивший большое развитие лишь в последние годы. Работы в этой области ведутся в ИОНХ АН СССР, ИФХ АН Укр. ССР, ИНХП АН СССР, Институте химии Молдавской ССР и других учреждениях.

Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина в 50—60-х годах выдвинули ряд положений, послуживших основой для дальнейшего развития теоретической неорганической химии. Были изучены вопросы участия неподеленных пар и вакантных орбиталей в химической связи, дан критический анализ понятия эффективного заряда, рассмотрены вопросы химической реакционной способности.

В лаборатории строения ИОНХ АН СССР впервые начаты расчеты координационных соединений в рамках метода молекулярных орбиталей. Расчет молекулы ферроцена (М. Е. Дяткина, Е. М. Шусторович) явился важным этапом в развитии отечественной квантовой химии. В этой же лаборатории совместно с МИТХТ им. М. В. Ломоносова была разработана первая в нашей стране неэмпирическая программа расчетов неорганических соединений с помощью ЭВМ (М. Е. Дяткина, Н. М. Клименко, В. К. Белов, Е. Л. Розенберг). С помощью этой программы рассчитано большое количество фторидов и оксианионов непереводных элементов. Программа используется в ряде советских и зарубежных лабораторий.

В ИОНХ АН СССР разрабатывается теория и проводятся систематические исследования рентгеноэлектронных и рентгеновских спектров (В. И. Нефедов), ведутся расчеты электронной структуры неорганических кристаллов (А. А. Левин).

В ИФХ АН Укр. ССР под руководством К. Б. Яцимирского выполнен цикл работ по применению теории кристаллического поля к атомам с  $\beta$ -электронами, проведены экспериментальные и теоретические работы, связанные с взаимным влиянием лигандов, установлена роль симметрии последней занятой и первой вакантной молекулярной орбитали для физико-химических характеристик неорганических соединений. В Институте химии МССР ведутся систематические работы по исследованию вибронных взаимодействий, изучаются химические аспекты эффекта Яна — Теллера (И. Б. Берсукер). В Институте новых химических проблем проведены расчеты атомных орбитальных энергий и полученные результаты использованы для анализа стереохимии и термодинамических данных неорганических соединений. Проведены обширные расчеты фторидов инертных газов (О. П. Чаркин).

В настоящее время квантовохимическим расчетам уделяется все большее внимание. Квантовая химия является теоретической основой для интерпретации результатов физических исследований неорганических соединений.

### Кристаллохимия

Развитие кристаллохимии в нашей стране связано с именами А. Е. Ферсмана, А. Ф. Капустинского, Н. В. Агеева, А. И. Китайгородского и других ученых.

Работы Е. С. Макарова позволили сформулировать принцип строения «фаз внедрения» и выяснить структуру бертоллидов и дальтонидов. Г. Б. Бокий исследовал процессы упорядочения в твердых растворах, что дало возможность предложить кристаллохимический критерий состава упорядоченной системы. В работах Б. Ф. Ормонта рассмотрены структурно-термодинамические аспекты химии дефектных кристаллов и фаз переменного состава и вопросы интерпретации физико-химических свойств и строения реальных кристаллов.

Строение кристаллов полупроводниковых соединений изучали В. Г. Кузнецов, Г. Б. Бокий, З. Г. Пинскер. Разработана систематика строения некоторых типов полупроводников.

Н. В. Белов показал, что помимо основной структурной единицы по Брэггу — ортосиликатного тетраэдра — существует вторая диорто-группа ( $\text{Si}_2\text{O}_7$ ) и что «конфигурация» силикатных структур определяется прежде всего катионами.

Кристаллохимия минералов и их синтетических аналогов развита в работах Е. С. Макарова, В. А. Франк-Каменецкого, Ю. А. Пятенко.

Для исследования двойных окислов  $\text{A}_2\text{BC}_5$  — и сегнето-, анти-сегнетоэлектриков и сегнетомагнетиков использованы нейтронография, эффект Мессбауэра и другие методы. Это позволило предложить кристаллохимическую теорию сегнетоэлектричества и создать новый класс соединений — сегнетомагнетиков (Г. С. Жданов).

Одним из крупных направлений кристаллохимии является изучение комплексных соединений (Г. Б. Бокий, М. А. Порай-Кошиц, Г. С. Жданов, А. В. Аблов, Т. И. Малиновский, А. И. Китайгородский и др.). Работы кристаллохимиков дали возможность установить строение комплексов различных типов, интерпретировать их свойства, создать основу для теоретических представлений. Систематические структурные иссле-

дования соединений Co, Ni, Cu, Zn, Pd и Pt позволили установить закономерности в смене координационного полиэдра и ряд особенностей связи металл — лиганд (М. А. Порай-Кошиц).

### Химия комплексных соединений

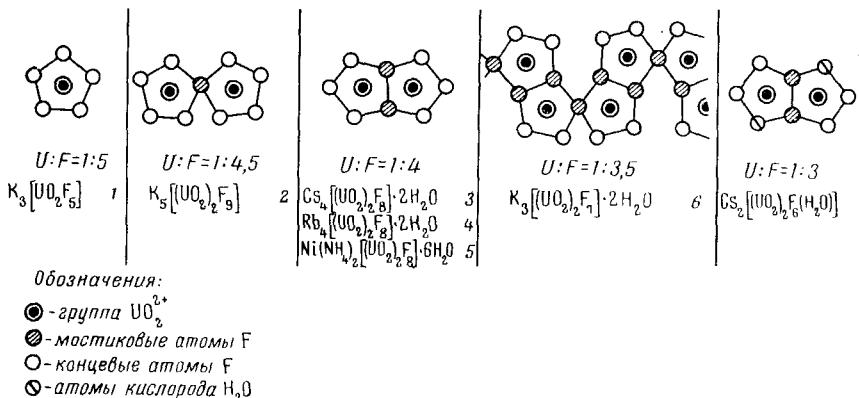
Основоположником химии комплексных соединений в Советском Союзе является Л. А. Чугаев, открывший существование ряда внутрикомплексных соединений платины, никеля и других металлов и установивший «правило циклов».

Координационная теория строения комплексных соединений развита в трудах Л. А. Чугаева, И. И. Черняева, А. А. Гринберга, В. В. Лебединского, Б. В. Некрасова, Н. К. Пшеницина и многих других исследователей.

Открытая И. И. Черняевым закономерность *транс*-влияния лигандов в комплексах, имеющих квадратную конфигурацию внутренней сферы, легла в основу изучения и синтеза новых координационных соединений платины, родия, палладия и других благородных металлов.

А. А. Гринбергом обнаружено также более слабое *цис*-влияние лигандов. На примере комплексов платины (II) А. А. Гринбергом создана теория кислотно-основных свойств комплексных соединений.

В последнее время появился ряд всесторонних исследований взаимного влияния лигандов — центрального направления в химии координационных соединений, — раскрывающих тонкие проявления характера связи металл — лиганд. К ним можно отнести интересную трактовку *транс*-влияния (И. Б. Берсукер, А. В. Аблов), работы К. Б. Яцимирского по раскрытию кинетического эффекта во взаимном влиянии лигандов и каналов его передачи в комплексах, создание модели *транс*-влияния в гексакоординатных комплексах переходных металлов, содержащих кратную связь металл — лиганд (Е. М. Шусторович, Ю. А. Буслаев, М. А. Порай-Кошиц).



Получены десятки ранее неизвестных комплексов платины, родия, иридия, тория, урана, кобальта, никеля, железа, меди, цинка и других металлов с лигандами различных классов, содержащими нитрозо-, нитро-, родано-, циано-, сульфатные группы. Только в 1972 г. синтезировано более 60 новых соединений урана и тория.

Разрабатывая химию актинидных элементов, И. И. Черняев и Р. Н. Щелоков установили закономерность замещения лигандов в координационных соединениях уранила и родственных комплексообразова-

телей, что позволило синтезировать большое число новых соединений уринала.

Рентгено-структурное исследование фторидных комплексов уринала (Ю. Н. Михайлов) выявило разнообразие структурных мотивов этих соединений.

Разработаны методы разделения многих ценных металлов, например, платиновых металлов и золота в промышленных и лабораторных условиях с помощью комплексообразования. Предложен метод выделения меди, серебра и золота боргидридом натрия в присутствии комплексообразователей из ванн, используемых для нанесения покрытий.

Получены генетические ряды комплексных соединений урана, тория, плутония, циркония (И. И. Черняев, В. А. Головня, Г. В. Эллерт, Р. Н. Щелоков). Обнаружены существенные отличия комплексных соединений радиоактивных элементов от соединений платиноидов в строении координационной сферы, отсутствии выраженного *транс*-влияния, в большом «сродстве» к кислородсодержащим, а не азотсодержащим лигандам. Синтезированы многие соединения, предсказанные на основании координационной теории.

Систематическое изучение фторидных и оксифторидных соединений урана, плутония, тория, высших фторидов элементов подгруппы хрома, ванадия, титана, разработка фторидных процессов аффинажа ураносодержащих материалов проведено И. В. Тананаевым.

Д. И. Рябчиков открыл существование нового большого класса комплексных соединений редкоземельных элементов, устойчивость которых растет с ростом порядкового номера — от La к Lu. Явление комплексообразования играет большую роль в разделении редкоземельных элементов самыми различными методами: жидкостной экстракции, ионообменной хроматографии, дробной кристаллизации, электрохимического восстановления. Разработан новый метод разделения — метод частичного комплексообразования. Созданы также новые методики анализа редкоземельных элементов.

Исследования гетерополисоединений были проведены Е. А. Никитиной, внутрекомплексных соединений — С. А. Вознесенским. На примере комплексов с неметаллическим центральным атомом создана теория амфотерности в реакциях комплексообразования (Я. А. Фиалков). К. Б. Яцимирским изучаются термодинамические и термохимические характеристики комплексов, которые используются для определения их устойчивости.

Получено прямое экспериментальное доказательство существования устойчивых комплексных молекул в газовой фазе. Обнаружены комплексы эквимолярного состава:  $\text{NaBeF}_3$ ,  $\text{NaAlF}_4$ ,  $\text{NaZrF}_5$  и более сложные:  $\text{Li}_2\text{BeF}_4$ ,  $(\text{LiAlF}_4)_2$  и т. д.

Важную информацию о строении комплексных соединений дает применение физических и физико-химических методов исследования — спектрополяриметрии, диэлектрических измерений, ЭПР, ЯМР и др.

К. И. Замараевым и Н. Н. Тихомировой был использован метод ЭПР для исследования реакций комплексов меди и молибдена. Методом ЭПР в сочетании с

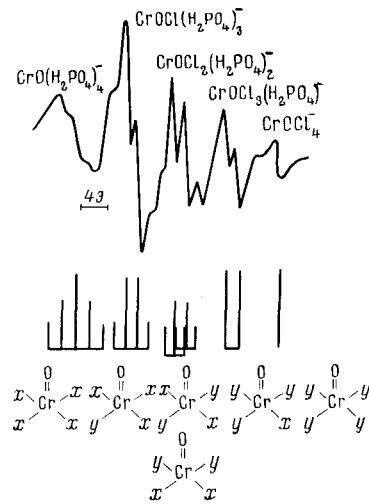


Рис. 37. Спектр ЭПР комплексов хрома(V) в растворе фосфорной и хлористоводородной кислот

УФ- и ИК-спектроскопией изучаются комплексные соединения меди и кобальта. А. Н. Ермаков, П. Н. Маров и Г. М. Ларин проводят изучение методом ЭПР закономерностей образования в растворах характера связи и строения координационных соединений  $\text{Mo}^{\text{V}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{V}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{V}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Eu}^{\text{II}}$  и других парамагнитных ионов. Открыты лабильные *цис*- и *транс*-изомеры координационных соединений ильных ионов (оксокатионов) на примере ряда комплексов  $\text{Mo}^{\text{V}}$  и  $\text{Cr}^{\text{V}}$ . На рис. 37 показан спектр ЭПР комплексов  $\text{Cr}^{\text{V}}$  в растворе фосфорной и хлористоводородной кислот.

Разработана теоретическая модель взаимного влияния лигандов, связанных, в основном,  $\sigma$ -связями с центральным атомом. В рамках единого подхода объяснено *цис*-влияние для соединений непереходных элементов (В. И. Нефедов, Ю. А. Буслаев).

### ХИМИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ, ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ И МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ КВАНТОВОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Большое значение имеет получение чистых и сверхчистых редкоземельных металлов, многие из которых удалось разделить лишь после возникновения ядерной энергетики и получения их радиоактивных изотопов. Разработана также технология получения чистого циркония, конструкционного материала для атомных реакторов. Эта проблема была одной из самых трудных в химии редких элементов. Созданы и внедрены в промышленность методы получения ультрачистых теллура и селена, необходимых для изготовления полупроводников, рубидия, цезия, бериллия, скандия, германия.

Химия простых и комплексных соединений более чем 30 редких элементов (галогениды, окислы, фосфаты, халькогениды, ацидокомплексы с молекулярными лигандами и со связью металл — металл) изучается в Отделе редких элементов ИОНХ АН ССР (И. В. Тананаев).

В последние годы найдены новые применения и новые методы выделения редких элементов. Например, разработан синтез люминофоров на базе ортофосфатов лантана и иттербия, активированных европием и тербием. На основе фосфатов скандия и галлия получены люминофоры со специфической областью свечения и высокотемпературные вяжущие материалы высокой прочности. Разработан ряд способов получения и определены параметры спектров соединений шестивалентного рения в растворах, важных для технологических процессов. Получены новые комплексные соединения рения и полимерные соединения рения с гетероцепями. Решена проблема создания ионитов, необходимых для очистки редких элементов. Разработаны методики их разделения с помощью комплексообразования.

Многие работы связаны с химией полупроводников. Ценными свойствами обладают карбиды, силикаты, фториды, бориды редких элементов. Важным направлением является изготовление металлокерамических изделий и стекол с добавками церия, неодима, празеодима и других металлов.

В отдельный раздел неорганической химии выделяется химия полупроводниковых соединений, получившая свое развитие в последние десятилетия. Решена задача глубокой очистки германия (Н. П. Сажин, Д. А. Петров, И. П. Алимарин, И. В. Шманенков и др.), кремния (Б. А. Сахаров, М. И. Иглицын и др.), селена и теллура; открыты полупроводниковые свойства серого олова (А. И. Блум, Н. А. Горюнова).

Двойные полупроводниковые соединения были получены Г. Г. Уразовым, Н. А. Горюновой, А. Р. Регелем, Н. П. Лужной. В настоящее время синтезируются и изучаются соединения типа  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  (BN, AlN, GaP, BP,

ВAs, InP и др.),  $A^{II}B^{VI}$  (ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, HgS и др.),  $A_2^{III}B_3^{IV}$  (халькогениды галлия, индия, таллия), халькогениды редкоземельных элементов и многие другие. Халькогениды висмута и сурьмы наиболее часто используются для изготовления полупроводников, сульфида и селенида мышьяка — для полупроводниковых стекол.

Полупроводниковые свойства обнаружены у многих окислов ( $Cu_2O$ ,  $ZnO$ ,  $V_2O_5$ ,  $UO_2$  и пр.), нитридов, карбидов, силицидов  $Cr$ ,  $B$ ,  $Mn$ ,  $Fe$  и т. п.

В последние годы синтезировано и изучено большое число более сложных полупроводниковых соединений:  $CuFeS_2$ ,  $AgFeTe_2$ ,  $Cu(Ag)Ge_2P_3$ ,  $Cu_2(Ag_2)SnS_3$  ( $Se_3$ ,  $Te_3$ ) и пр. Предложен ряд критериев, позволяющих предсказать наличие полупроводниковых свойств у тройных тетраэдрических фаз (Н. А. Горюнова, В. П. Жузе). Для синтеза полупроводниковых соединений используются методы разложения сложных соединений, химические транспортные реакции, синтезы с противодавлением, реакции в газовой фазе, очистка методом зонной плавки и т. д.

Разработаны методики изготовления полупроводников с заданными свойствами. Созданы материалы для получения нитевидных легированных кристаллов кремния методом газотранспортных реакций. На их основе разработаны миниатюрные чувствительные тензорезисторы, датчики давления, температуры.

Создан новый способ получения слаболегированных эпитаксиальных пленок арсенида галлия на сильнолегированной подложке. Предложен метод вращающегося контейнера со световым нагревом для выращивания кристаллов.

Некоторые полупроводниковые соединения, например сульфоиды сурьмы, обладают одновременно пьезо- и сегнетоэлектрическими свойствами, что делает эти соединения перспективными для использования в радиоэлектронике. Изучены  $P$  —  $T$  —  $X$  диаграммы систем иодид сурьмы (висмута) — сульфид (селенид) того же металла, включающих полупроводники — сегнетоэлектрики  $SbSI$ ,  $BiSI$ ,  $SbSeI$  и  $BiSeI$ . Оптимизированы условия выращивания монокристаллов этих соединений из газовой фазы и расплава. Получены значительные по размеру монокристаллы некоторых из этих соединений. Проведены фундаментальные исследования сложных фосфидов и арсенидов типа  $A^2B^4C_2^5$ , перспективных для полупроводниковой и лазерной техники.

Физико-химические методы анализа применяются для получения «микродиаграмм состояний» полупроводников и легирующих добавок (В. М. Глазов, В. С. Земсков). Эти исследования являются значительным вкладом в теорию легирования полупроводников. Исследованы тройные системы на основе антимонидов  $Al$ ,  $Ga$ ,  $In$  и др. Исследуется явление отклонения от стехиометрии (Н. Х. Абрикосов, М. С. Миргаловская и др.). А. В. Новоселова и Я. И. Герасимов проводят исследования по разработке физико-химических основ синтеза полупроводниковых материалов с заданными свойствами на основе халькогенидов свинца и их твердых растворов. Разработаны методики полярографического контроля состава монокристаллов с предварительным разделением элементов методом ионообменной хроматографии.

Значительных успехов достигла химия материалов для квантовых генераторов и парамагнитных усилителей. Разработаны специальные методы выращивания кристаллов (С. А. Песковецкий), создания кристаллов с равномерно распределенными примесями (С. В. Грум-Григорий), налажено производство необходимых соединений: этилсульфатов лантана, гадолиния, церия, корунда (С. К. Попов), флюорита (И. В. Степанов, Б. П. Феофилов), вольфрамата кальция и т. п. Прово-

дятся исследования по поиску новых материалов для квантовой электроники, в частности по созданию хемолазеров (В. Л. Тальрозе), лазеров на основе жидких и стеклообразных сред (Г. В. Эллерт). Разрабатываются методы получения сверхчистых веществ для микроэлектронной, полупроводниковой и других отраслей промышленности (Г. Г. Девятых).

### Радиохимия

Радиохимия, возникшая после открытия А. Беккерелем радиоактивности, начала развиваться в России в начале XX в., в основном в лабораториях Московского и Петербургского университетов. Изучением радиоактивных элементов и их применением в практических целях занимались В. И. Вернадский, Л. С. Коловрат-Червинский, Н. Н. Бекетов, А. П. Соколов, В. И. Спицын, Е. С. Берсукер, Л. В. Писаржевский, В. А. Бородовский, К. П. Яковлев и многие другие.

В. Г. Хлопиным, Б. А. Никитиным, А. Е. Полесицким, П. И. Толмачевым, М. А. Пасвик, А. П. Ратнером, И. Е. Старицким выполнено исследование распределения элементов между кристаллической фазой и раствором, сформулировано правило существования связи химического состава и молекулярной структуры микроэлементов с закономерностями их распределения.

Большое значение для практики имеют исследования распределения соединений радиоактивных элементов между двумя жидкими фазами и основных проблем экстракции (Б. А. Никитин, В. М. Вдовенко, В. В. Фомин, А. В. Николаев, И. П. Алимарин, Ю. А. Золотов и др.). На основе этих исследований разработаны экстракционные методы полного и частичного разделения радиоэлементов в урановых блоках, выделения урана и других элементов из промышленных отходов, разделения редкоземельных элементов, отделения лантаноидов от актиноидов и т. п. А. П. Ратнер развил количественную теорию адсорбции, важную для разделения редких элементов на адсорбентах и ионообменниках. Работы в этой области проведены Б. П. Никольским, Б. Н. Ласкориным, А. М. Трофимовым, В. И. Парамоновой.

Вопросам качественного и количественного анализа смесей редкоземельных элементов методами ионного обмена и комплексообразовательной, распределительной и бумажной хроматографии посвящены исследования А. П. Виноградова, Д. И. Рябчикова, К. В. Чмутова, А. К. Лаврухиной и др. Существенные результаты были получены А. Д. Гельман по разделению с помощью комплексообразователей трансурановых элементов — нептуния, плутония, америция. Работы И. Е. Старицкого посвящены особенностям состояния вещества в условиях крайнего разбавления.

В современной радиохимии большое значение имеет радиохимический анализ — разделение, идентификация, очистка, количественное определение радиоизотопов в природных образцах, облученных мишенях и пр. Основы анализа разработаны А. П. Виноградовым, В. Г. Хлопиным, А. Е. Полесицким, И. Е. Старицким. Методы радиохимического анализа продуктов деления тяжелых ядер и изотопов, образующихся при действии нейтронного и других типов облучения, разработаны Б. В. Курчатовым, Ю. М. Толмачевым, В. П. Шведовым и др.

Благодаря созданию ядерных реакторов и ускорителей были синтезированы новые элементы — от нептуния до элемента 107. Г. Н. Флеровым впервые синтезированы элементы с порядковыми номерами 104 и 105. Разработаны методы выделения элементов 106 и 107 из продуктов, образующихся под действием ускоренных ионов ксенона, и их идентификации.

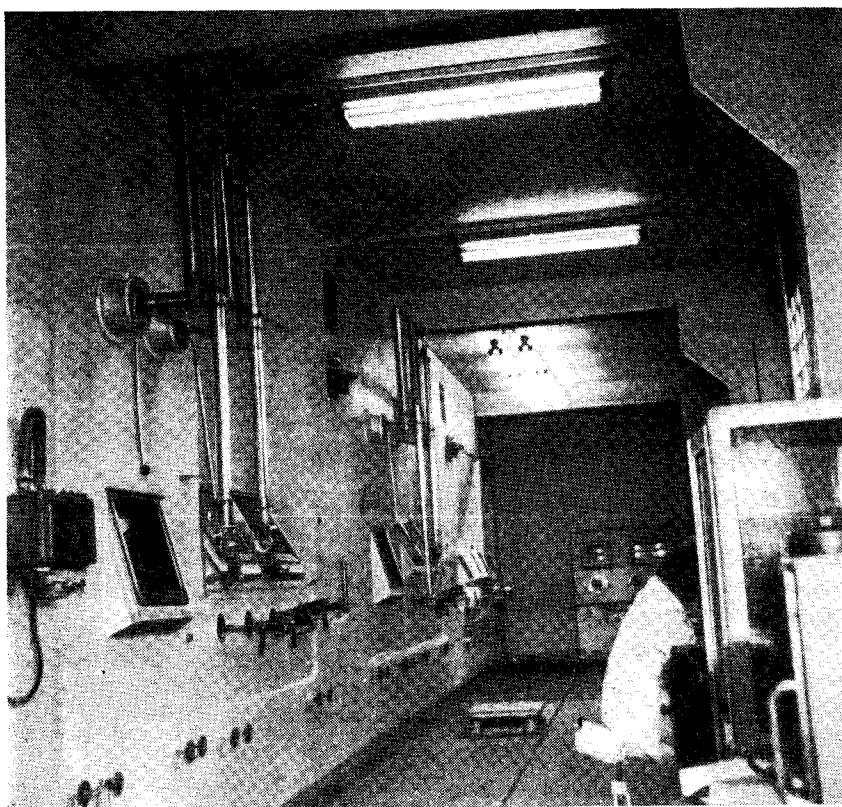


Рис. 38. «Горячие камеры» для работы с высокоактивными веществами (Институт физической химии АН СССР)

Синтезируются новые, ранее неизвестные изотопы и соединения. Открыто существование калифорния, эйнштейния и фермия в двухвалентном состоянии. В. И. Спицыным, Н. Б. Михеевым совместно с учеными Объединенного института ядерных исследований (г. Дубна) впервые получен одновалентный менделевий. Менделевий — это первый элемент, полученный в аномальном для актинидов состоянии окисления 1+. Ан. Н. Несмейнов разработал методику и регламент получения технеция (№ 95) из ниобиевой и молибденовой мишени, облученной на циклотроне, экстракцией алифатическим кетоном из сернокислых растворов, содержащих небольшие количества фтор- и нитратионов. Хроматографический метод глубокой очистки от примесей калифорния — источника нейтронов в малогабаритных установках разработан Б. Ф. Мясоедовым.

А. К. Лаврухиной сконструированы и построены комплексы низкофоновых радиометрических установок, которые позволяют исследовать ультрамалые количества радиоактивных изотопов (до 1 распада/мин·кг) в больших количествах вещества (до килограмма). Предложен метод определения доатмосферных размеров метеоритов путем радиохимического анализа радиоактивных изотопов. Завершен цикл работ, посвященных радиохимическому анализу содержания космогенных изотопов  $^{26}\text{Al}$  и  $^{22}\text{Na}$  в лунном реголите, доставленном автоматической станцией «Луна-16».

Большое внимание уделяется вопросу о загрязнениях окружающей среды радиоактивными материалами, о захоронениях отходов, оценке

радиоактивности вблизи атомных установок, вопросам дозиметрии (В. И. Спицын). В. В. Громов завершил исследование поведения в морской воде продуктов деления ядерного горючего ( $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{54}\text{Mn}$  и др.). Изучено поведение радиоактивных изотопов и элементов при биоассимиляции их фитопланктоном в природных условиях в Юго-Восточной части Тихого океана. Показано, что радиоактивные продукты деления эффективно усваиваются и концентрируются фитопланктоном в течение 1—2 дней. Это способствует быстрому переносу продуктов деления ядерного горючего по биологической цепочке: фитопланктон  $\rightarrow$  зоопланктон  $\rightarrow$  рыбы  $\rightarrow$  человек, что является еще одним обоснованием требования о запрещении использования океана для сброса продуктов деления.

В настоящее время в Советском Союзе выпускаются почти все радиоактивные и стабильные изотопы:  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{32}\text{P}$ ,  $^{131}\text{I}$ ,  $^{10}\text{B}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{13}\text{C}$  и др.

### Химия природных солей

Советский Союз занимает первое место в мире по запасам, богатству и разнообразию состава природных солей и рассолов.

Физико-химики и гидрохимики провели лабораторные и экспедиционные исследования соляных озер различных областей нашей страны: Крыма, Западной и Восточной Сибири, Прикаспийской низменности и других. Большое участие в этих исследованиях принимали Н. С. Курнаков, В. И. Николаев, В. П. Ильинский, С. З. Макаров, Б. Л. Ронкин, И. Н. Лепешков, М. Г. Валяшко, Ю. П. Никольская, А. В. Николаев и многие другие. Были обнаружены новые минеральные соли, разработаны методы промышленной добычи солей, изучены солевые равновесия в озерах, что способствовало оптимизации технологических процессов выделения солей из природных рассолов.

С целью установления генезиса природных солей проведены систематические исследования растворимости и других свойств сложных систем. Проводилось изучение систем из сульфатов, бикарбонатов, карбонатов, хлоридов и других солей. Результаты этих работ позволили обосновать или создать новые технологические процессы получения солей из природных рассолов.

С. И. Вольфовичем разработан процесс переработки мираболита в соду и сульфат аммония — ценное азотное удобрение.

Большое значение для народного хозяйства имели исследования калийно-магниевых залежей в районе Соликамска, соляных месторождений Приуралья, Прикарпатья и Поволжья, где были обнаружены залежи с повышенным содержанием калия и минералы, содержащие бор, калийных месторождений Гиссарского хребта и Тюбек-тана в Узбекистане, гамето-глауберитовых отложений на Тянь-Шане в Киргизии, залежей эпсолита, поваренной соли и гипса в русле Узбой в Туркмении, сильвинито-карналлитовых залежей в Старобине в Белоруссии.

Исследованы фосфатные месторождения, разработаны методы их обогащения и переработки в удобрения, фосфор, фосфорные кислоты и другие продукты (Э. В. Брицке, С. И. Вольфович, А. И. Шерешевский, Н. Н. Постников, М. Л. Чепелевецкий, Н. С. Курнаков, А. Г. Бергман, М. И. Равич, Л. Г. Берг, Ф. М. Перельман, А. Б. Бектуров, М. Н. Набиев, М. Е. Позин и многие другие). Благодаря этим исследованиям Советский Союз смог не только отказаться от импорта фосфоритов, но и экспортовать свою продукцию в другие страны.

Выполнены исследования фазового состава, растворимости и процессов термического разложения природных карбонатов и сульфатов, об-

разующихся при испарении морской воды. (Эти соединения применяются в гидрооборужениях, для производства строительных материалов, пластмасс, теплоизоляционных материалов.) М. И. Равич показал, что при повышенных температурах (до  $600^\circ$ ) и давлениях водяного пара (до 2500 атм) повышается растворимость солей, практически не растворимых в воде в обычных условиях. Решаются вопросы оптимальной технологии переработки природных месторождений.

Большое внимание уделяется вопросу обнаружения и выделения из солевых руд редких и рассеянных элементов. С этой целью были развиты термографический, микротермический и скоростной термографический методы анализа, дилатометрический фазовый анализ.

Химия силикатов является основой многих важных производств: цемента, стекла, керамических и огнеупорных материалов и т. п. Задачей ее является изучение методов приготовления силикатных материалов и их свойств, а также процессов, происходящих в них в ходе эксплуатации.

Проблемой химии силикатов, непосредственно связанной с технологией их производства, занимались Н. В. Белов, П. А. Ребиндер, П. П. Будников, Н. А. Торопов и многие другие.

Изучены структура цемента, связь его свойств с минералогическим составом, влияние минерализаторов на процессы обмена, процессы, протекающие при обжиге, процесс твердения. Выяснены причины коррозии цементов и разработаны меры для борьбы с ней (А. А. Байков, С. И. Дружинин, Б. С. Швецов и др.). Разработаны технологические процессы получения специальных видов цемента с использованием новых видов сырья и промышленных отходов, активаторов, поверхностно-активных добавок, пластификаторов и т. д. Проведены исследования твердения цементов при повышенных температурах и давлениях, связанные с производством изделий из железобетона, полимерцемента и т. д. В решении этих вопросов принимали участие М. М. Сычев, В. И. Корнеев, В. Н. Юнг, В. А. Кинд, Б. В. Волконский, П. Ф. Коновалов, С. Д. Макашев, В. Б. Ратинов, О. П. Мчедлов-Петросян, С. И. Дружинин, Б. С. Швецов, И. Л. Значко-Яворский, А. П. Крешков и многие другие.

Проведены исследования в области химии стекла (Д. С. Рождественский, Н. Н. Качалов, И. В. Гребенщиков, Г. Ю. Жуковский, А. А. Лебедева, И. И. Китайгородский, М. А. Безбородов, М. А. Матвеев). Технология кварцевого стекла разработана М. С. Максименко. Развернуты работы в области совершенствования промышленных процессов и поисков путей создания стекол со специальными свойствами; стеклоэмалевых жаростойких покрытий, органосиликатных материалов и т. п.

За последние десятилетия сформировалось новое направление химической науки — химия твердого тела, которое изучает химические процессы с участием твердых фаз, устанавливает связь реакционной способности твердых тел со структурными особенностями, разрабатывает общую теорию направленного синтеза твердофазных соединений с целью создания новых эффективных материалов для современной техники.

## АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Начало исследований в области аналитической химии в Академии наук связано с именем М. В. Ломоносова, который создал основы количественного химического анализа и выполнил многочисленные анализы солей, минералов и руд.

В последующий период большой вклад в развитие аналитической химии внесли Т. Е. Ловиц, В. М. Севергин, Г. И. Гесс, Ф. Ф. Бейльштейн.

В первые годы существования Советского государства была начата разработка теории и новых методов аналитической химии, в особенности — связанных с решением прикладных вопросов народнохозяйственного значения. В изучении природных ресурсов страны принимали участие Л. В. Писаржевский, Н. А. Тананаев, И. П. Алимарин, А. К. Бабко, А. М. Дымов и многие другие. Проводились исследования состава горных пород и минералов, содержания редких элементов в различных природных объектах, разрабатывались стандартные методы анализа для основной химической промышленности, металлургических производств, анализа руд и полезных ископаемых (В. И. Вернадский, К. А. Ненадкевич, И. Д. Борнеман-Старынкевич и др.). Непосредственно связаны с этими работами исследования по анализу степени чистоты химических соединений и синтез чистых химических реагентов (В. В. Лонгинов, Е. С. Пржевальский, А. В. Раковский, А. Е. Успенский).

Под руководством В. Г. Хлопина решались задачи, связанные с разработкой химических и физических методов контроля производства радиевого, урана и ванадия, разделения и концентрирования элементов.

В 20—30-х годах одним из направлений развития аналитической химии было развитие аналитических методов контроля производства в заводских лабораториях и экспресс-анализа. В решении этой проблемы принимали участие Н. А. Тананаев, А. М. Дымов, Е. С. Пржевальский, В. Д. Вознесенский, Ф. К. Герке, И. П. Алимарин, А. М. Занько, И. В. Тананаев, Г. С. Ландсберг и др. Получили распространение колориметрические, спектральные, электрометрические и другие методы анализа. Большое внимание уделялось также стандартизации методов анализа.

Необходимость анализа примесей в реактивах, небольших количествах редких элементов в природных образцах вызвала появление в 20-х годах новых специальных высокочувствительных методов исследования, одним из которых является капельный метод. Был разработан бесстружковый метод анализа металлов и сплавов и дробный метод анализа (Н. А. Тананаев).

Дальнейшее развитие получил микрокристаллоскопический анализ, созданный еще Т. Е. Ловицем. Колориметрический метод применялся для анализа металлов платиновой группы Л. А. Чугаевым, В. Г. Хлопиным, О. Е. Звягинцевым. В работах Б. П. Никольского был развит метод потенциометрического титрования и впоследствии — теория стеклянного электрода. С именами В. И. Вернадского и А. П. Виноградова связано создание в нашей стране первых лабораторий по полярографии. Ю. Ю. Лурье и Ю. А. Чернихов создали метод внутреннего электролиза, Н. А. Фигуровский — седиментометрический метод, В. С. Сырокомский — новый вид объемного анализа — ванадатометрию. Не потеряли своего значения классические методы анализа — гравиметрические, титrimетрические (А. К. Бабко, И. В. Тананаев, И. П. Алимарин, И. М. Коренман, А. И. Бусев, Р. П. Ластовский и др.). В области фотометрического анализа много внимания уделялось изучению механизма цветных реакций, процессов комплексообразования в растворах. Созданы новые реагенты для качественного и количественного определения и разделения почти всех элементов периодической системы (В. И. Кузнецов, Н. С. Полуэктов, С. В. Саввин, А. М. Лукин и др.).

Теоретические положения, на основе которых ведутся в настоящее время поиски новых высокочувствительных реагентов, разработаны Л. М. Кульбергом (учение о функционально-аналитических и аналитико-активных группах, о роли природы металла), В. И. Кузнецовым (проблемы возникновения окраски, использование внутримолекулярной дис-

социации циклических солей, механизм реакций с органическими осадителями и т. д.). Работы Н. П. Комаря посвящены фотометрии многокомпонентных смесей. К. Б. Яцимирским был развит кинетический метод анализа. Созданный С. И. Вавиловым люминесцентный метод анализа развит в работах М. Е. Константиновой-Шлезингер, Е. А. Божевольнова, Д. П. Щербова, А. В. Калякина и др.

Для анализа металлов, сплавов, руд, высокочистых материалов широко используется эмиссионный спектральный анализ. Разработкой этого метода занимались Д. С. Рождественский, С. Э. Фриш, В. К. Прохофьев, С. А. Боровик, А. Н. Филиппов, Г. С. Лансберг, Б. А. Ломакин, А. К. Русанов. **Быстрый и точный метод пламенной фотометрии** развит Н. С. Полуэктовым. Методам спектрального анализа сверхчистых веществ посвящены работы Н. И. Тарасевича, В. В. Недлера, А. Н. Зайделя. В последние годы разрабатывается теория эмиссионной спектроскопии, изучаются процессы, протекающие на электродах, механизм перехода вещества в газообразное состояние, процессы возбуждения в газовой фазе и т. п. Создаются новые варианты метода, в частности с применением лазеров. Рентгеноспектральный анализ получил развитие в работах И. Б. Боровского, М. А. Блохина, Н. П. Ильина, Н. Ф. Лосева, Я. Е. Вайнштейна. Этот метод с успехом применяется для анализа металлов, сплавов, минералов, цементов, шлаков, для проведения фазового анализа.

Полярографический метод широко применяется в работах А. М. Дымова, Т. А. Крюковой, В. Ф. Тороповой, И. П. Алимарина, С. Б. Цфасмана, А. Г. Стромбергу принадлежит теория амальгамной полярографии. Метод амальгамной полярографии с накоплением на ртутной капле развит в работах С. И. Синяковой, Е. Н. Виноградовой, А. Г. Стромберга. Амперометрическое титрование широко использовано в исследованиях И. П. Алимарина, О. А. Сонгиной, Ю. И. Усатенко, В. А. Хадеева и др. В работах Н. А. Измайлова и затем А. П. Крещкова получил свое дальнейшее развитие метод потенциометрического титрования, особенно в неводных средах. Высокочастотное титрование (В. А. Заринский) используется для аналитического контроля производства.

Перспективный и точный кулонометрический метод титрования использовали в своих работах М. С. Захарьевский, А. Огарев, Ф. И. Гришин. П. К. Агасяном разработан ряд теоретических методов в области кулонометрии и изучена взаимосвязь различных электрохимических методов.

Отдельным направлением аналитической химии является газовый анализ. Созданы газоанализаторы различных типов, в частности фотоколориметрические. Анализ содержания газов в металлах, чрезвычайно важный для металлургических производств, начал развиваться в работах Н. П. Чижевского, П. С. Лебедева, Ю. А. Клячко, З. М. Туровцевой.

Чувствительным, точным и простым является метод газо-хроматографического анализа, широко применяемый в настоящее время как для научных исследований в аналитических и препаративных целях, так и для контроля производства.

Газо-хроматографические методы развиты А. А. Жуховицким и Н. М. Туркельтаубом, разработавшими новые варианты, хроматермографию, теплодинамический метод, вакантохроматографию, ступенчатую хроматографию, хроматографию без газоносителя. Применению газовой хроматографии в аналитической химии посвящены работы В. Г. Березкина.

Для анализа твердых тел — чистых веществ, полупроводников, материалов для ядерной техники используется масс-спектроскопия. Метод,

объединяющий хроматографию и масс-спектрометрию (хроматомасс-спектрометрия) развил В. Л. Тальрозе.

В результате развития радиохимии, атомной промышленности аналитическая химия получила возможность создания новых радиохимических методов анализа. Радиоактивационный метод широко использован в работах И. П. Алимарина, Ю. В. Яковлева. Естественные радиоизотопы стали применяться как индикаторы.

Были созданы такие методы, как анализ по рассеянию или поглощению  $\beta$ - или  $\gamma$ -излучения. Развиваются рентгенорадиометрия, метод изотопного разбавления и радиометрического титрования.

Широкое развитие получили оптические методы анализа. Рефрактометрию разработал Б. В. Иоффе. Спектрополяриметрия успешно применяется в работах А. П. Терентьева, В. М. Потапова, Е. Г. Рухадзе.

Разрабатываются специальные виды анализа — микро- и ультрамикроанализ, для которых используются различные химические и физико-химические методы. Ультрамикроанализ с использованием микроскопа разработан И. П. Алимарином, М. Н. Петrikовой. Эти направления получили применение в геохимии для анализа минералов и руд.

Успешно решена проблема анализа и контроля производства атомных материалов в нашей стране (А. П. Виноградов, П. Н. Палей, Д. И. Рябчиков, Б. П. Никольский, И. П. Алимарин, И. Е. Старицкий, И. В. Тананаев).

На решении проблемы получения и анализа чистых материалов (высокочистые металлы, полупроводниковые материалы и химические реак-



Рис. 39. Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского

тивы) были сосредоточены усилия коллектива ученых АН СССР и отраслевых научно-исследовательских институтов (И. П. Алимарин, Н. П. Сажин, Ю. А. Золотов, М. С. Чупахин, Ю. В. Яковлев, А. В. Каракин, З. М. Туровцева, Л. Л. Купин).

Значительный вклад в развитие аналитической химии редких и редкоземельных элементов внесли А. П. Виноградов, И. П. Алимарин, Д. Н. Рябчиков, А. Н. Ермаков, М. М. Сенявин, А. И. Пономарева и др.

Широкое использование искусственных и природных органических соединений в промышленности и в научных исследованиях стимулировало разработку новых методов органического анализа. В ряде институтов АН СССР проведены важные работы по элементарному и функциональному анализу органических веществ с привлечением физических и физико-химических методов анализа (А. П. Терентьева, М. О. Коршун, В. А. Климова, Н. Э. Гельман).

Исследование материалов лунного грунта, доставленного советскими автоматическими станциями, было проведено с привлечением широкого арсенала средств современной аналитической химии. Получены уникальные данные по составу и строению лунных пород, значение которых трудно переоценить.

Развитие науки и техники ставит перед аналитической химией новые задачи: повышение точности и чувствительности, ускорение анализа, создание методов локального анализа, анализа на расстоянии, автоматизацию аналитического контроля.

\* \* \*

Конечно, в рамках одной статьи нельзя охватить, хотя бы и в общей форме, все направления химических исследований. По этой же причине возможны и пропуски в именах, что особенно досадно и по существу и потому, что автор статьи испытывает чувства глубочайшего уважения к своим коллегам по науке и прошлых времен и наших дней.

Хочется все же выразить надежду, что этот очерк восстановит в памяти читателей славный исторический путь, пройденный химией в нашей стране, напомнит о титаническом, наполненном романтикой, самоотверженном и увлеченном труде многих поколений русских химиков.

Академия наук СССР, отмечая свое 250-летие, может по праву гордиться именами своих знаменитых ученых-химиков, прославивших в веках русскую химическую науку.

#### ЛИТЕРАТУРА

- М. В. Ломоносов. Сочинения.* Изд. АН СССР, М.—Л., 1950—1951.  
*Д. И. Менделеев. Сочинения.* Изд. АН СССР, М.—Л., 1937—1949.  
*А. М. Бутлеров. Избранные работы по органической химии.* Изд. АН СССР, М., 1951.  
*Н. Д. Зелинский. Собрание трудов.* Изд. АН СССР, М., 1954—1955.  
*Н. А. Меншуткин. Очерк развития химических воззрений.* СПб., 1908.  
*Б. Н. Меншуткин. Химия и пути ее развития.* Изд. АН СССР, М.—Л., 1937.  
*В. И. Вернадский. Избранные сочинения.* Изд. АН СССР, М.—Л., 1954.

#### Физическая химия

- А. Н. Бах. Собрание трудов по химии и биологии.* Изд. АН СССР, М., 1950.  
*Н. А. Шилов. О сопряженных реакциях окисления.* М., 1905.  
*Л. В. Писаржевский. Избранные труды в области катализа.* Изд. АН УССР, Киев, 1955.  
*Н. Н. Семенов. Цепные реакции.* ОНТИ, Л., 1934.  
*Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности.* Изд. АН СССР, 1958.  
*В. Н. Кондратьев. Спектроскопическое изучение химических газовых реакций.* Изд. АН СССР, М.—Л., 1944.  
*В. Н. Кондратьев. Кинетика химических газовых реакций.* Изд. АН СССР, М., 1958.  
*А. Н. Теренин. Фотохимия паров солей.* Гос. техн.-теорет. изд., Л.—М., 1934.  
*А. Н. Теренин. Фотоника молекул красителей.* «Наука», Л., 1967.  
*В. Я. Штерн. Механизм окисления углеводородов в газовой фазе.* Изд. АН СССР, М., 1960.  
*А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский. Механизм окисления и горения водорода.* Изд. АН СССР, М.—Л., 1949.  
*Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе.* «Наука», М., 1965.

- Н. М. Эмануэль, Промежуточные продукты сложных газовых реакций, Изд. АН СССР, М.—Л., 1946.
- Я. Б. Зельдович, Теория горения и детонации, Изд. АН СССР, М.—Л., 1944.
- К. И. Щелкин, Я. К. Трошин, Газодинамика горения, Изд. АН СССР, М., 1963.
- А. С. Соколик, Самовоспламенение, пламя и детонация в газах, Изд. АН СССР, М., 1960.
- Н. М. Эмануэль, Л. С. Евсеенко, Количественные основы клинической онкологии, «Медицина», М., 1970.
- А. И. Шатенштейн, Теория кислот и оснований, Госхимиздат, М., 1949.
- Ф. Ф. Волькенштейн, Электронная теория катализа на полупроводниках, Физматгиз, М., 1960.
- Т. Е. Ловиц, Избранные труды по химии и химической технологии, Сер. «Классики науки», Изд. АН СССР, М., 1955.
- А. А. Баландин, Мультиплетная теория катализа, Изд. МГУ, М., ч. 1—1963 г., ч. 2—1964 г.
- Б. А. Казанский, Избранные труды, «Наука», М., 1968.
- С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. Изд. АН СССР, М., 1948.
- Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, «Наука», М., 1967.
- Г. К. Боресков, Катализ в производстве серной кислоты, Госхимиздат, М., 1954.
- Д. В. Сокольский, Гидрирование в растворах, Изд. АН Каз. ССР, Алма-Ата, 1962.
- О. В. Крылов, Катализ неметаллами, «Химия», М., 1965.
- О. М. Полторак, Е. С. Чухрай, Физико-химические основы ферментативного катализа, «Высшая школа», 1971.
- М. М. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники, Изд. 2, Госхимтехиздат, М.—Л., 1935.
- Л. С. Полак, Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме, «Наука», М., 1965.
- С. Я. Пшежецкий, Механизмы радиационно-химических реакций, Госхимиздат, М., 1962.
- А. К. Пикаев, Импульсный радиолиз воды и водных растворов, «Наука», М., 1965. «Элементарные процессы химии высоких энергий», Труды симпозиума по элементарным процессам химии высоких энергий, «Наука», М., 1965.
- П. П. Лазарев, Основы учения о химическом действии света, Научн. хим.-техн. изд. НТО ВСНХ, Петроград, 1919.
- Х. С. Багдасарьян, ЖВХО им. Менделеева, 11, 216 (1966).
- И. И. Левкоев, Успехи научной фотографии, 15, 99 (1970).
- А. И. Киприянов, Усп. химии, 40, 1283 (1971).
- К. В. Чубисов, Ю. Н. Горюховский, Успехи научной фотографии, 15, 4 (1970).
- А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд. МГУ, М., 1952.
- Г. В. Акимов, Теория и методы исследования коррозии металлов, Изд. АН СССР, М., 1959.
- Ю. К. Делимарский, Б. Ф. Марков, Электрохимия расплавленных солей, Металлургиздат, М., 1961.
- В. С. Багоцкий, В. Н. Флеров, Новейшие достижения в области химических источников тока, Госэнергоиздат, М.—Л., 1963.
- Б. Н. Кабанов, Электрохимия металлов и адсорбция, «Наука», М., 1967.
- М. С. Цвет, Хроматографический адсорбционный анализ, Изд. АН СССР, М., 1946.
- Н. П. Песков, Физико-химические основы коллоидной науки, Госхимиздат, М.—Л., 1934.
- Д. Л. Талмуд, С. Е. Бреслер, Поверхностные явления, Гостехиздат, Л.—М., 1934.
- М. М. Дубинин, А. В. Киселев, Методы исследования структуры высокодисперсных тел, Изд. АН СССР, М., 1953.
- Н. А. Фукс, Успехи механики аэрозолей, Изд. АН СССР, М., 1961.
- П. А. Ребиндер, Физико-химическая механика — новая область знания, «Знание», М., 1958.
- П. А. Ребиндер и др. Сб. Физико-химическая механика дисперсных структур, «Наука», М., 1966.
- М. М. Дубинин, Пористая структура и адсорбционные свойства активных углей, Изд. ВАХЗ, М., 1965.
- А. И. Френкель, Собрание избранных трудов, Изд. АН СССР, М.—Л., 1959.
- А. В. Сторонкин, Об условиях термодинамического равновесия многокомпонентных систем, Изд. ЛГУ, Л., 1943.
- И. Р. Кричевский, Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях, Изд. 2, Госхимиздат, М.—Л., 1952.
- К. Б. Яцимирский, В. П. Васильев, Константы нестойкости комплексных соединений. Изд. АН СССР, М., 1959.
- В. К. Семенченко, Физическая теория растворов, Гостехиздат, М.—Л., 1941.

- А. И. Бродский, Современная теория электролитов, Госхимтехиздат, Л., 1934.
- Я. И. Герасимов, А. Н. Крестовников, А. С. Шахов, Химическая термодинамика в цветной металлургии, Металлургиздат, М., т. I—1960, т. II—1961, т. III—1963, т. IV—1966.
- В. А. Киреев, Химическая реакционноспособность и термодинамические свойства некоторых углеводородов, Усп. химии, 28, 921 (1954).
- А. Ф. Капустинский, Термодинамика химических реакций и ее применение в неорганической химии, изд. 2, ОНТИ, М., 1935.
- М. Х. Карапетьянц, Методы сравнительного расчета физико-химических свойств, «Наука», М., 1965.
- Д. С. Коржинский, Физико-химические основы анализа парагенезиса минералов, Изд. АН СССР, М., 1957.

### Органическая химия

- А. Е. Фаворский, Избранные труды, Изд. АН СССР, М., 1961.
- А. Е. Арбузов, Избранные труды, Изд. АН СССР, М., 1952.
- В. Н. Ильин, Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях, Изд. АН СССР, М.—Л., 1936.
- С. В. Лебедев, Жизнь и труды, ОНТИ—Химтеоретиздат, Л., 1938.
- А. Е. Порай-Кошиц, Избранные труды. Работы в области органической химии, химии красящих веществ и теории крашения, Изд. АН СССР, М.—Л., 1949.
- А. Н. Несмиянов, Н. А. Несмиянов, Начала органической химии, «Химия», М., 1969.
- О. А. Рейтв, Теоретические основы органической химии, Изд. МГУ, М., 1964.
- А. Ф. Платэ, Каталитические превращения некоторых циклических углеводородов, Изд. МГУ, М., 1949; Усп. химии, 27, 1177 (1958).
- Р. Я. Левина, Синтез и контактные превращения непредельных углеводородов, Изд. МГУ, М., 1949.
- Б. А. Казанский, Усп. химии, 17, 641 (1948).
- Ал. А. Петров, Каталитическая изомеризация углеводородов, Изд. АН СССР, М., 1960.
- А. В. Топчев, С. В. Завгородний, В. Г. Крючкова, Реакции алкилирования органических соединений, Изд. АН СССР, М., 1962.
- Н. М. Кижнер, Исследования в области органической химии, Изд. АН СССР, М., 1937.
- И. Н. Назаров, Усп. химии, 14, 13 (1945); 18, 1 (1949).
- А. В. Топчев, Реакции нитрования углеводородов и других органических соединений, Изд. АН СССР, М., 1956.
- А. И. Титов, Усп. химии, 27, 845 (1958).
- Н. Н. Ворожцов, Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, Госхимиздат, М., 1955.
- Ю. К. Юрьев, Превращения кислородсодержащих гетероциклов в циклы с иными гетероатомами и углеводороды, Изд. МГУ, М., 1945.
- К. А. Кочешков, Т. В. Талалаева, Синтетические методы в области металлоорганических соединений лития, патрия, калия, рубидия и цезия, Изд. АН СССР, М., 1949.
- К. А. Андрианов, Кремнийорганические соединения, Госхимиздат, М., 1955.
- Б. А. Арбузов, Исследования в области изомерных превращений бициклических терпеновых углеводородов и их окисей, Казань, 1936.
- Г. В. Пигулевский, Химия терпенов, Изд. ЛГУ, Л., 1949.
- П. П. Шорыгин, Химия углеводородов, Госхимтехиздат, М.—Л., 1932.
- А. П. Орехов, Химия алкалоидов, Изд. АН СССР, М., 1955.
- Н. Я. Демьянин, В. В. Феофилактов, Химия растительных веществ, М., 1931.
- М. М. Шемякин, А. С. Хохлов, Химия антибиотических веществ, Госхимиздат, М.—Л., 1949.
- Н. А. Преображенский, Э. И. Генкин, Химия органических лекарственных веществ, Госхимиздат, М., 1953.
- Н. Д. Зелинский, О химической природе уральской нефти, Изд. АН СССР, Л., 1932.
- С. С. Наметкин, Избранные труды, Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, Химия нефти, ГОНТИ, М.—Л., 1939.
- А. Д. Петров, Химия моторных топлив, Изд. АН СССР, М., 1953.
- А. Ф. Добрянский, Пиролиз нефтяных продуктов, Техиздат, Л., 1923.
- Научные основы крекинга нефти, Госхимиздат, М., 1939.
- Ю. Г. Мамедалиев, М. Ф. Нагиев, Современное состояние химии и технологии авиационных топлив, Баку, 1943.
- Н. И. Никитин, Химия древесины, Изд. АН СССР, М.—Л., 1951.
- Г. В. Пигулевский, Эфирные масла, ОНТИ, М.—Л., 1938.
- Г. Л. Стадников, Ископаемые угли, горючие сланцы, асфальтовые породы, асфальты и нефти, ОНТИ, М., 1935.
- Химия коксовых углей, Госхимтехиздат, 1934; Химия угля, ОГИЗ, ГОНТИ, М.—Л., 1932; Химия торфа, Госиздат, М.—Л., 1930.

- Л. М. Сапожников, Формы использования ископаемых углей и горючих сланцев в современном хозяйстве, Угнетехиздат, М., 1951.
- К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд. АН СССР, М., 1962.
- П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд. АН СССР, М.—Л., 1952.
- В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», 1967.
- С. С. Медведев, ДАН СССР, 103, 461 (1955); 109, 579 (1956); 139, 888 (1961); 146, 368 (1962).
- Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов, «Наука», М., 1972.
- В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М.—Л., 1950; Термостойкие полимеры, «Наука», М., 1969.
- Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, М., 1966.
- Г. П. Гладышев, Полимеризация винильных мономеров, Изд. АН Каз. ССР, Алма-Ата, 1964.

#### Неорганическая и аналитическая химия

- Н. С. Курнаков, Избранные труды, Изд. АН СССР, М., 1963.
- Л. А. Чугаев, Избранные труды, Изд. АН СССР, М., 1954.
- А. А. Байков, Собрание трудов, Изд. АН СССР, М.—Л., 1948.
- В. Г. Хлопин, Избранные труды, Изд. АН СССР, М.—Л., 1957.
- Г. Г. Уразов, Бакинские иодные озера. К исследованию озер Юга России. Пг., 1919.
- Н. В. Агеев, Введение в физико-химический анализ, Изд. АН СССР, М.—Л., 1940; Химия металлических сплавов, Изд. АН СССР, М.—Л., 1941.
- Б. Ф. Ормонт, Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников, «Высшая школа», М., 1967; Структура неорганических веществ, ГИТТЛ, М.—Л., 1950.
- В. А. Немилов, Общая металлография, Изд. АН СССР, М., 1947.
- Г. Б. Бокий, Введение в кристаллохимию, Изд. МГУ, М., 1954.
- Н. В. Грум-Гржимайло, Химические связи в металлических сплавах, Изд. АН СССР, М., 1957.
- А. А. Бочвар, Металловедение, Металлургиздат, М., 1956.
- И. И. Черняев, Химия комплексных соединений урана, «Наука», М., 1964.
- И. Б. Берсукер, А. В. Аблов, Химическая связь в комплексных соединениях, Изд. АН Молд. ССР, Кишинев, 1962.
- А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, «Химия», М.—Л., 1966.
- С. А. Вознесенский, Внутрикомплексные соединения и их значение для аналитической химии, ГОНТИ, Л.—М., 1938.
- Я. А. Фиалков, Межгалоидные соединения, Изд. АН СССР, Киев, 1958.
- К. Б. Яцимирский, Кинетические методы анализа, Госхимиздат, М., 1963.
- П. П. Будников, Избранные труды, Изд. АН УССР, Киев, 1960.
- Н. А. Торопов, Химия цементов, Промстroiиздат, М., 1956.
- Б. А. Никитин, Избранные труды, Изд. АН СССР, М.—Л., 1956.
- И. Е. Старик, Основы радиохимии, Изд. АН СССР, М.—Л., 1959.
- В. М. Вдовенко, Химия урана и трансурановых элементов, Изд. АН СССР, М.—Л., 1960.
- Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, Госхимиздат, М.—Л., 1946.
- Н. В. Гослов, Кристаллохимия силикатов с крупными катионами, Изд. АН СССР, М., 1961.
- А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд. АН СССР, М., 1955.
- И. П. Алимарин, М. Н. Петрикова, Неорганический ультрамикроанализ, Изд. АН СССР, М., 1960.
- А. П. Виноградов, Химический элементарный состав организмов моря, Труды Биогеохимической лаборатории, т. III (1935), т. IV (1937), т. VI (1944). Изд. АН СССР, М.—Л.
- Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. Изд. АН СССР, 1950.