



УДК 93/99; 54

ХИМИЯ В СССР

Эмануэль Н. М.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1937
II. Физическая химия	1939
III. Органическая химия	2006
IV. Высокомолекулярные соединения	2041
V. Неорганическая химия	2051
VI. Аналитическая химия	2065

I. ВВЕДЕНИЕ

Химия как наука о веществах, материалах и продуктах, обеспечивающих разнообразие пужды человечества, играла важную роль на всех этапах развития советского государства.

В дореволюционной России работали лишь единичные научные школы и существовала весьма слабо развитая химическая промышленность. Поэтому только благодаря деятельности таких талантливейших ученых, как основоположник химической науки Ломоносов, а впоследствии Менделеев, Бутлеров, русские химики могли поддерживать высокую репутацию отечественной химии в мировой науке.

Советская эпоха в жизни нашей Родины, вообще характеризующаяся исключительно высокими темпами научно-технического прогресса, стала также и для химии периодом расцвета фундаментальных исследований и строительства мощной современной химической индустрии. Общеизвестно, что в настоящее время СССР занимает первое место в мире по производству минеральных удобрений и второе место — по производству химической продукции в целом.

Возникли крупные научные школы, созданы многочисленные научно-исследовательские институты химического профиля, а также специализированные высшие и средние учебные заведения, необычайно возросло число химиков-ученых, профессоров и преподавателей высшей квалификации, почетной стала принадлежность к большой армии химиков-производственников — рабочих и аппаратчиков химических комбинатов и предприятий, инженеров и техников, работников отраслевых институтов и заводских лабораторий.

Только в Академии наук СССР и Академиях наук союзных республик насчитывается свыше пятидесяти институтов химического профиля. В тесном взаимодействии с ними ведут химические исследования сотни научно-исследовательских институтов министерств химической нефтеперерабатывающей и нефтехимической, минеральных удобрений,

целлюлозно-бумажной промышленности, многих других министерств, ведомств и высшей школы.

Полностью изменился вид химических лабораторий, которые расположены ныне в специально для них построенных современных зданиях. В практику химических исследований широко вошли экспериментальные методы современной физики, радиоэлектроники и вычислительной техники, планирование и автоматизация эксперимента.

Химия в нашей стране охватывает исключительно широкий круг важнейших фундаментальных и прикладных проблем. Поэтому важное значение приобрела координация научных исследований, которая призвана обеспечить взаимосвязанную эффективную работу институтов Академии наук СССР, Академий наук союзных республик, химических учреждений промышленности и высших учебных заведений, а также химических отделений Академий наук социалистических стран в рамках имеющихся планов многостороннего и двустороннего сотрудничества. Академия наук СССР успешно выполняет свою роль координатора всей научной работы в стране в полном соответствии с решениями партии и правительства нашей Родины. Эта работа осуществляется, в частности, благодаря деятельности разветвленной сети научных проблемных советов по различным разделам химии, в которых собраны крупные представители химической науки, независимо от их ведомственной принадлежности. Определенную роль в объединении усилий химиков в направлении решения наиболее актуальных задач химической науки и практики сыграли совещания академиков-секретарей химических отделений Академии наук СССР и Академий наук союзных республик с участием ответственных представителей министерств и ведомств в Баку (1976 г.) и Тбилиси (1980 г.). В Москве в 1980 г. состоялось совещание академиков-секретарей химических отделений Академии наук социалистических стран, посвященное тем же целям.

Активное участие принимают советские химики во всех важнейших международных мероприятиях, в первую очередь проводящихся под эгидой Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК). Расширились научно-технические связи с химическими учреждениями многих капиталистических стран, особенно по таким проблемам, как катализ, химия полимеров, нефтехимия, кинетика и механизм химических реакций, физиологически активные и лекарственные препараты.

Исключительно вдохновляющими для всех химиков страны были слова Л. И. Брежнева: «...без современной большой химии нет эффективной экономики», сказанные им на октябрьском (1980 г.) Пленуме ЦК КПСС.

В докладе Л. И. Брежнева на XXVI съезде КПСС исключительно высоко была оценена роль науки в решении ключевых народнохозяйственных проблем 11-й пятилетки. Поэтому огромное внимание советские химики уделяют работе над целевыми комплексными научно-техническими программами, касающимися производства полимерных материалов, развития производства малотоннажной химической продукции, разработки средств защиты растений, создания высокоэффективных катализаторов, получения новых неорганических материалов, получения искусственного жидкого топлива, разработки химических способов повышения нефтеотдачи пластов и других актуальных вопросов.

Цель данного обзора — попытаться дать общую картину развития основных направлений химической науки в СССР, в том числе по материалам годичных собраний Отделения общей и технической химии АН СССР за последнее десятилетие.

Очевидно, что в рамках журнальной статьи эта задача практически невыполнима, поскольку ограниченный объем не позволяет даже просто охарактеризовать научные профили многочисленных химических учреждений, а тем более упомянуть имена всех заслуживающих того химиков, своим самоотверженным трудом прославивших советскую химию. Вместе с тем хотелось бы думать, что этот обзор напомнит чита-

телям некоторые этапы пути, пройденного советскими химиками за годы существования СССР.

II. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

1. Квантовая химия и теория строения молекул

Теоретическим фундаментом современной химической науки является квантовая химия, которой в СССР в настоящее время занимается свыше ста исследовательских групп. С 1979 г. организовано многостороннее сотрудничество ученых социалистических стран по проблеме «Квантовая химия». Активизируется участие советских специалистов в работе Комитета экспертов по квантовой химии, созданного по инициативе ЮНЕСКО во Франции.

Квантовохимические методы исследования превратились в эффективный инструмент изучения строения и реакционной способности молекул. С помощью этих методов широко проводятся ЭВМ-расчеты электронного строения и свойств молекул. Большое внимание уделялось квантовохимическим исследованиям в электронной теории конденсированных систем, материаловедении, изучении элементарных атомно-молекулярных процессов, развитию квантовой теории поверхностных явлений, адсорбции и катализа, электрохимических процессов, разработке теории магнитных и спиновых эффектов, применению квантовохимических подходов к проблемам биологии, фармакологии, к решению задач целенаправленного синтеза химических соединений («компьютерный синтез»).

Развитие квантовохимических исследований стало возможным благодаря широкому привлечению современных методов теоретической физики, совершенствованию вычислительных методов и использованию ЭВМ высокого класса. Создан Всесоюзный информационный центр по программам для квантовохимических расчетов (Институт органической химии АН СССР, ИОХ) и Специализированный фонд квантовохимических программ (Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения АН СССР, ИХКиГ СО). В настоящее время используется свыше ста программ для неэмпирических и полумэмпирических расчетов молекулярных систем (Ю. Н. Молин, П. В. Счастнев).

Внесен определенный вклад в создание системы банков данных по структурам химических соединений. В Институте органической химии СО АН СССР (В. А. Коптюг) совместно с Вычислительным центром СО АН СССР разработана система информационного поиска для решения структурных задач методами молекулярной спектроскопии. Система базируется на применении современных ЭВМ и библиотеке спектральной информации, в которой собраны практически все опубликованные атласы, каталоги и картотеки по молекулярной спектроскопии (фонды этой библиотеки в настоящее время насчитывают свыше 90 тысяч ИК-спектров, около 30 тысяч УФ-спектров и 25 тысяч ПМР-спектров химических соединений).

Традиционным для химической науки является сочетание развития теории строения и учения о превращениях соединений с данными экспериментальных исследований.

Выполнены фундаментальные исследования по теории магнитной релаксации. Получила признание разработанная Б. Н. Провоторовым теория насыщения в ЯМР, в основе которой лежит представление о спин-спиновой температуре. Теоретические исследования стимулировали развитие нового экспериментального направления в исследовании строения и превращения вещества с помощью ядерного магнитного резонанса. Полученные при этом результаты легли в основу новой интерпретации многоимпульсных спектров ЯМР высокого разрешения, что позволило, в частности, установить характер молекулярных движений в кристаллогидратах. Предложена теория релаксационных процессов, основанная на методе случайных траекторий, которая позволила исследовать молекулярные движения в различных средах, например, впер-

вые изучить молекулярные движения при высокой вязкости (Н. Н. Корст).

П. П. Шорыгин открыл и интерпретировал новое явление — резонансное комбинационное рассеяние света (РКР), которое привело к развитию нового раздела молекулярной спектроскопии. Изучены основные закономерности резонансного комбинационного рассеяния при импульсном облучении и установлены новые возможности этого метода в химии. Развита единая квантовая теория резонансного и нерезонансного комбинационного рассеяния света, которая позволяет по интенсивности и частотной зависимости спектров резонансного комбинационного рассеяния определять форму возбужденного электронного терма для простых молекул и указывает на возможность нового явления — индуцированного светом конформационного преобразования многоатомных молекул определенного класса (С. И. Ветчинкин).

Развиваются теории молекулярных спектров, колебательно-вращательного взаимодействия (М. А. Ельяшевич), колебательных спектров (М. А. Ельяшевич, М. В. Волькенштейн); разрабатываются методы, позволяющие извлекать необходимую информацию из данных спектроскопических измерений.

Выполнены квантовохимические расчеты магнитных взаимодействий в молекулах и радикалах, в частности адсорбированных на поверхности твердых тел; развита теория, позволяющая связать данные ЭПР- и ЯМР-спектроскопии со строением молекул (Г. М. Жидомиров, П. В. Счастнев).

Заложены основы квантовой теории водородной связи. Развита теория ИК-спектров кристаллов с цепочками водородных связей, предложена многофононная модель колебательных спектров растворов кислот и оснований с сильными водородными связями. Динамическая теория молекулярных комплексов с водородными связями и комплексов с переносом заряда позволила с единой точки зрения объяснить особенности геометрии и ИК-спектров этих соединений (Н. Д. Соколов).

Важное место в мировой науке занимают отечественные работы по теории элементарных атомно-молекулярных процессов. Развита теория неравновесного распада двухатомных молекул. Создана обобщенная теория мономолекулярных реакций, основанная на допущении о статистическом перераспределении энергии по активным степеням свободы молекулы и включающая как частные случаи, ранее известные теории мономолекулярного распада. Разработана статистическая теория бимолекулярных реакций, протекающих через образование долгоживущего комплекса (Е. Е. Никитин).

Развита теория мономолекулярного распада однокомпонентного газа при высоких температурах в условиях неравновесной заселенности колебательных уровней, когда время колебательной релаксации сравнимо со временем элементарного химического акта (Н. М. Кузнецов).

Классические методы расчета реакций туннельного переноса атома водорода позволили объяснить экспериментально наблюдаемые скорости реакций радикалов с углеводородами при низких температурах (М. Я. Овчинникова).

Дана теория колебательно-вращательной релаксации с учетом резонансных переходов при молекулярных столкновениях (А. И. Осипов).

Предложена общая теория элементарных химических процессов, в частности, процесса переноса заряда в жидкой фазе с учетом участия среды в акте химического превращения. Выяснены условия последовательного и синхронного переноса двух электронов в полярной жидкости (И. В. Александров). Развита количественная теория скорости переноса энергии, заряда в зависимости от поступательной и вращательной подвижности реагентов (А. И. Бурштейн).

Разработана теория влияния магнитного поля на скорость радикальных химических реакций и объяснена зависимость спектров маг-

нитного резонанса от характера движения и взаимодействия радикальных пар (спектров РИДМР) (С. И. Кубарев).

Построена квантовомеханическая теория коллективных донорно-акцепторных взаимодействий, характерных для широкого класса новых веществ — органических металлов. Вычислены времена колебательной релаксации больших молекул в конденсированной фазе и предсказана возможность существования долгоживущих колебательных состояний, что впоследствии было подтверждено экспериментально (А. А. Овчинников).

Предложена квантовомеханическая модель низкотемпературной полимеризации в молекулярных кристаллах (М. В. Базилевский).

Достигнуты успехи в квантовомеханическом описании и экспериментальном исследовании элементарного акта электрохимических реакций применительно к металлическим электродам, покрытым изолирующими или полупроводниковыми пленками. Определены условия, в которых преобладает один из двух различных механизмов реакции: туннелирование или перенос электронов через зонные состояния в пленке (Р. Р. Догонадзе, А. М. Кузнецов, Л. И. Кришталик). Развита квантовая теория переноса протона в полярных жидкостях (Р. Р. Догонадзе, А. М. Кузнецов, А. А. Овчинников, М. Я. Овчинникова, И. В. Александров).

Разработана теория окислительно-восстановительных реакций в полярной жидкости, которая успешно применена для объяснения величины абсолютных скоростей гетерогенных электрохимических реакций, связанных с переносом электрона из металла в электролит (А. А. Овчинников).

Еще в 50—60-х годах Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина внесли существенный вклад в теорию электронного строения химических соединений, развили представления об участии неподеленных электронных пар и вакантных орбиталей в химическом связывании, выдвинули концепцию эффективного заряда атома и рассмотрели вопросы химической реакционной способности. Эти работы оказали заметное влияние на развитие квантовой химии неорганических соединений.

В последние годы выполнен ряд неэмпирических расчетов электронного строения соединений легких элементов, кинетики химических процессов в атмосфере, состава и значений термодинамических функций паров над термостойкими покрытиями; проведены расчеты и для других случаев, когда прямые эксперименты затруднены (О. П. Чаркин).

Предложена теория и выполнены ЭВМ-расчеты строения нежестких молекул, которые позволили устранить имевшиеся принципиальные разногласия между данными спектральных и электронографических методов о строении нежестких молекул, содержащих бор (Н. Ф. Степанов).

Опубликованы работы о природе вибронных взаимодействий, о спектроскопических проявлениях эффекта Яна — Теллера, о дипольной неустойчивости и об особенностях химических свойств молекулярных систем в вырожденных и квазивырожденных электронных состояниях, имеющие важное значение для химии координационных соединений. Проведены многочисленные расчеты строения органических и координационных соединений (И. Б. Берсукер).

На основе квантовохимических расчетов установлены механизмы термической и фотохимической изомеризации и объяснена относительная устойчивость цис-транс-изомеров комплексов ряда металлов (А. А. Левин).

Предсказана устойчивость шестивалентного кюрия, подтвержденная экспериментами по β -распаду $^{252}_{95}\text{Am}$ (V) (В. И. Спицын, Г. В. Ионова).

Исследована зависимость физико-химических свойств неорганических соединений от асимметрии их валентных и вакантных орбиталей, что позволило объяснить особенности поведения молекул, содержащих атомы с f -электронами (К. Б. Яцимирский).

Проведены квантовомеханические расчеты химической связи, получено детальное описание распределения атомов и вакансий в ряде неорганических соединений и их твердых растворов (В. А. Губанов).

Существенный вклад внесен в теорию электронного строения и свойств органических соединений. Развита теория корреляционных взаимодействий в органических полимерах, которая позволила предсказать существование органических ферромагнетиков (А. А. Овчинников).

Разработан метод анализа свойств волновых функций молекулярных систем, основанный на применении понятия энтропии квантовохимических распределений. Предложены новые качественные методы исследования электронного строения молекул, основанные на применении топологических подходов; предложены новые математические модели для описания элементоорганических систем сэндвичевого типа (Д. А. Бочвар).

Определено пространственное строение цикло- и бициклопропиловых эфиров, селенидов, α -аминоэфиров с атомом азота различной гибридизации, ароматических и ацетиленовых сульфидов и селенидов (Б. А. Арбузов, А. Н. Верещагин, А. В. Ильясов, Р. Р. Шагидуллин).

Определена структура фронтальных орбиталей и охарактеризована реакционная способность ненасыщенных соединений, содержащих полярные заместители; оценен эффект взаимодействия полярных групп с π -орбиталями (Ю. П. Китаев, В. В. Зверев).

Исследованы особенности решений уравнений самосогласованного поля для молекул с малой энергией синглет-триплетного перехода, объясняющие природу бирадикальных состояний циклических углеводородов (М. М. Местечкин).

Методами квантовой химии показано, что реакция этилена с анионами может происходить по двум различным механизмам в зависимости от взаимной ориентации реагентов (Ю. Л. Фролов).

Дана квантовохимическая интерпретация свойств фосфазосоединений — их способности к одноэлектронному окислению, комплексообразованию и димеризации — в зависимости от природы заместителей, геометрии и электронного строения соединения (Г. Г. Дядюша, Ю. Н. Незельский, В. В. Пеньковский).

Оценена стабильность и установлена геометрия контейнерных соединений органических молекул с инертными газами (А. Б. Болотин).

Создана система искусственного интеллекта на основе ЭВМ для автоматического идентификации органических и элементоорганических соединений с числом атомов до 40 по ИК-, КР-, УФ-, ЯМР- и масс-спектрам путем сравнения спектральных данных с результатами квантовохимических расчетов (Л. А. Грибов).

Методы квантовой химии широко применяются в исследованиях свойств поверхности твердых тел, строении кристаллов и в установлении механизмов гетерогенного катализа.

Разработан новый метод расчета электронного строения совершенных и дефектных кристаллов на основе усовершенствованной кластерной модели, что важно, в частности, для развития теории адсорбции (Р. А. Эварестов).

Выполнены квантовохимические расчеты основных типов активных центров на поверхности гетерогенных катализаторов и кинетики каталитических реакций с участием этих центров. Показано, что при химическом взаимодействии с люисовским кислотным центром должно происходить существенное изменение его геометрии. Установлена малая активность атома кремния как координационного центра в процессах хемосорбции в системах типа алюмосиликатов (В. Б. Казанский, Г. М. Жидомиров, И. М. Михайкин).

Развивается новое направление квантовой химии, непосредственно связанное с проблемами физико-химической биологии. С применением квантовохимических методов расчета структур некоторых биологически активных соединений проводится анализ связи между структурой и биологической активностью этих соединений.

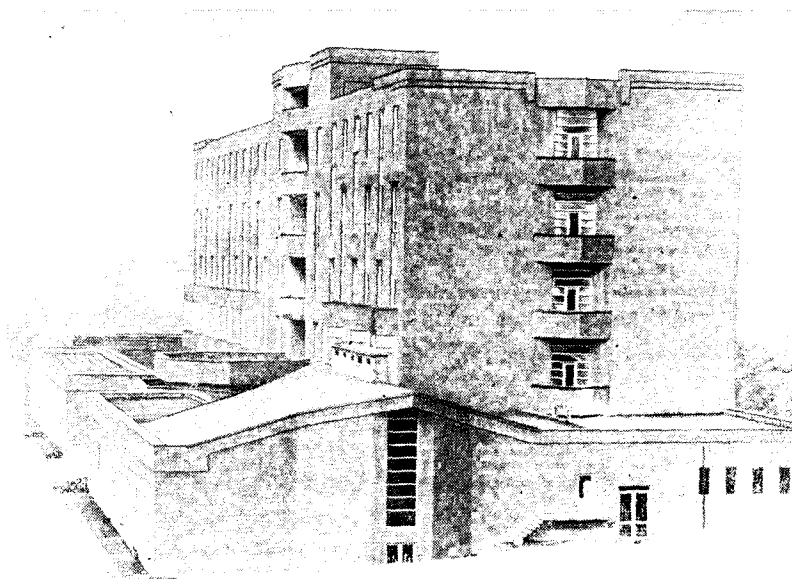


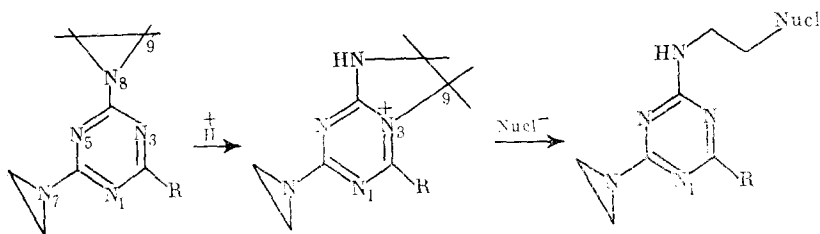
Рис. 1. Институт химической физики АН Армянской ССР

Методом INDO рассчитана электронная структура производных 2,2,6,6-тетраметил-4-Х-пиперидин-N-оксида ($X=H, OH, =O, (CH_2)NH_2, OCONHPh, OCONH_2, NHCON \triangleleft$).

Оценено влияние локального молекулярного окружения и природы заместителя X на редокс-свойства нитроксильных радикалов. Для этих радикалов (R^\bullet) и для их восстановленных форм (R^-) рассчитаны значения электронных зарядов на атомах, спиновых плотностей, электростатического потенциала в пространстве вокруг R^\bullet , энергий вакантной и заполненной молекулярных орбиталей, разность полных энергий R^\bullet и R^- . Изучена структура гидратных комплексов R^\bullet и R^- . При сопоставлении полярографических данных с результатами расчета для некоторых радикалов показано, что потенциал окисления R^- можно описать значениями $E_3(R^-)$.

Рассчитанные величины сопоставлены с данными по острой токсичности (LD_{50}) для пяти различных радикалов R^\bullet . Показано существование статистически достоверной связи между значениями LD_{50} и $E_3(R^-)$: повышение электроноакценторных свойств R^\bullet приводит к снижению токсичности. Вероятно, за токсичность нитроксильных радикалов ответственны не реакции восстановления R^\bullet , а реакции окисления их восстановленных форм, протекающие с образованием $O_2^{\cdot -}$ (В. Б. Лужков).

Для 4-6-бис-этиленимино-симм.-триазинов рассчитаны электронные структуры циклических интермедиатов в реакциях нуклеофильного замещения:



Энергия стабилизации интермедиата пропорциональна электростатической составляющей полной энергии:

$$E_{N,C} \sim Q_N Q_C / r_{NC}$$

Рассчитанные (при условии $r_{N(3)C(9)} = \text{const}$) значения $f_{NC} = 10^4 \cdot Q_{N(3)} Q_{C(9)}$ для интермедиатов с различными заместителями R сопоставлены с величиной противоопухолевого эффекта P (процент излеченных животных). (В. Г. Карцев, А. С. Набатов). На рис. 2

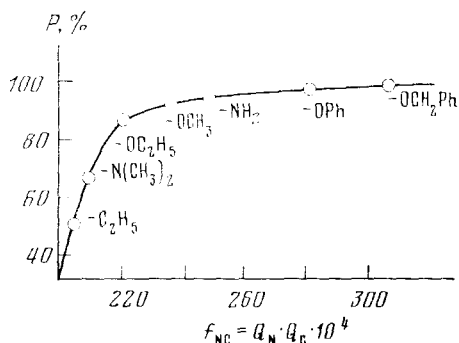


Рис. 2. Кулоновская энергия стабилизации карбокатионов замещенных бис-этиленминотриазинов и их биологическая активность (противоопухолевые свойства)

приведена зависимость P от f_{NC} , позволяющая прогнозировать противоопухолевую активность для других препаратов этого рода. Этот подход может быть распространен и на другие классы противоопухолевых соединений с алкилирующим механизмом действия, содержащих в своей структуре нуклеофильные центры.

2. Физические методы исследования строения молекул

Структуру и конформацию молекул, комплексов, радикалов изучали также экспериментально с применением всего арсенала современных физических и физико-химических методов, которые появились в последние годы в лабораториях многих институтов. Современные приборы представляют собой комбинации оптических спектрометров, радиоспектрометров, масс-спектрометров и т. д. с ЭВМ, что позволяет (особенно при условии полной автоматизации) быстро обрабатывать и хранить полученную информацию, а также определять оптимальные условия для проведения экспериментов.

Рентгенодифракционный анализ — один из основных методов исследования молекулярной структуры монокристаллов, поликристаллических веществ, жидкостей, газов, структуры отдельных молекул. Основным достижением рентгеноструктурного анализа можно считать расшифровку третичной пространственной структуры белков (Б. К. Вайнштейн, Ю. А. Овчинников).

На рис. 3а показано строение леггемоглобина *Lupinus luteus* (мол. масса 17 000) — кислородосвязывающего белка, присутствующего в системе фиксации азота в растениях и имеющего α -спиральную структуру.

Определена структура каталазы *Penicillium vitale* — белка с молекулярной массой $\sim 280\,000$, состоящего из четырех субъединиц, функцией которого является разложение перекиси водорода. Строение субъединицы показано на рис. 3б. Видно, что каждая субъединица имеет сложную структуру и состоит из трех доменов (А, В, С) различного строения. Наиболее сложное строение имеет активный домен С, который построен на основе цилиндрической упаковки восьми полипептидных цепей в β -конфигурации, окруженных α -спиралями. Домен В — чисто α -спиральный, домен А, как и С, имеет конфигурацию $(\alpha + \beta)$ -типа. Последние два домена выполняют, по-видимому, регуляторную функцию. Разработаны комплексные машинные системы для решения структурных задач. Был создан автоматический дифрактометр ДАР-1 (Д. М. Хейкер). Осуществлено сопряжение автоматического дифрактометра с управляющей ЭВМ «Днепр», созданы соответствующие программы. Канал связи этой системы с центральным вычислительным комплексом (с «большой» ЭВМ) разработал Л. О. Атовмян. Комплекс-

ная система дифрактометр — ЭВМ позволяет сократить время эксперимента в 10—20 раз.

Качественный сдвиг в развитии рентгеноструктурных исследований был обусловлен использованием в качестве источников генераторов синхронного излучения, а также созданием новых детекторов дифрагированного излучения. Это позволило провести изучение динамики изменений структуры объекта. Исследования структурных изменений в мышце при ее сокращении проведены Г. М. Франком и А. А. Вазиной; при этом время получения последовательных рентгенограмм составляло несколько миллисекунд — так называемый метод «дифракционного кино».

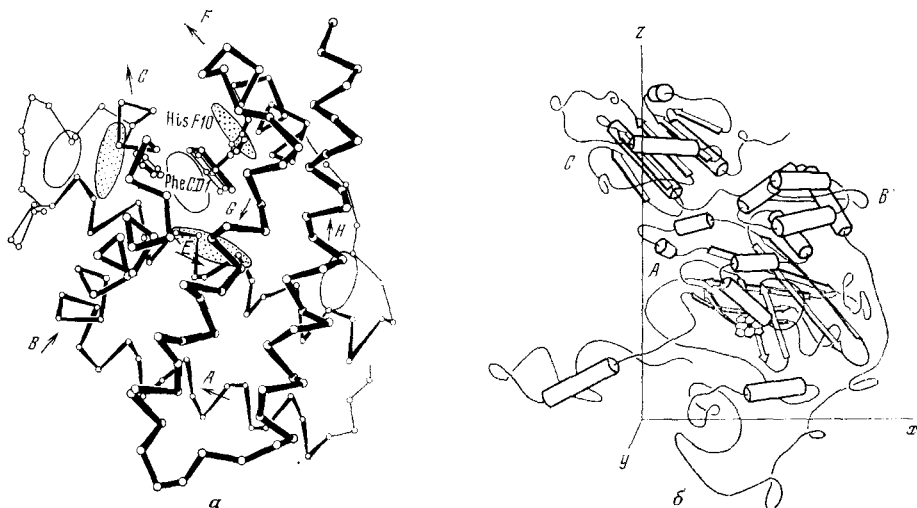


Рис. 3. *а* — Структура полипептидной цепи в молекуле леггемоглобина. Показаны α -углеродные атомы и функционально важные аминокислотные остатки Phe CD 7 и His F 10 вблизи активного центра; *б* — доменное строение субъединицы молекулы каталазы. Цилиндры — α -спирали, плоские стрелки — β -цепи

Мощное синхронное излучение используют при рентгеноспектральных исследованиях. Особенно развивается метод EXAFS, пригодный для определения некоторых структурных характеристик веществ — расстояний до ближайших атомов, малых изменений этих расстояний в процессах, координационных чисел в окружении атома, выбранного для исследования. Первые работы выполнены институтами Сибирского отделения АН СССР (И. А. Овсянникова, К. И. Замаев, Р. З. Сагдеев).

Разработан новый метод высокотемпературной газовой электронографии, использованный для изучения строения неорганических молекул при температурах до 2500°C. Эти исследования впервые были начаты в СССР. Сформулированы теоретические основы изучения строения молекул высокотемпературного пара по дифракционной картине рассеяния быстрых электронов, создана аппаратура, позволяющая исследовать вещества при температурах до 2500°C и разработаны методики получения и интерпретации электронограмм при высоких температурах. Исследована структура веществ, представляющих основные классы неорганических соединений (П. А. Акишин, В. П. Спиридонов, Е. С. Засорин, Н. Г. Рамбиди, Ю. С. Ежов).

Для анализа сложных конформационных равновесий предложено использовать в комплексе метод рэлеевского рассеяния света, двойное лучепреломление в электрическом поле (эффект Керра) и диэлектрические измерения (Б. А. Арбузов, А. Н. Верещагин).

Разработан оригинальный масс-спектроскопический метод определения структуры и состава полимеров при бомбардировке их нейтральными атомами. Это позволило распространить методические возможности масс-спектрометрии на ранее недоступную ей область — трудно-

летучие молекулярные вещества. В новом методе мишень из полимерного материала бомбардируется ускоренными нейтральными атомами, а выбиваемые ими заряженные частицы мишени анализируются с помощью масс-спектрометра. При такой бомбардировке из полимеров вылетают крупные заряженные осколки, которые содержат до 10 и более атомов, несущих количественную информацию о составе и структуре полимера. Таким образом, удалось преодолеть трудности, связанные с поисками метода ионизации твердых веществ без потери информации об их структуре и составе (В. Л. Тальрозе, Г. Д. Танцывев).

В исследовании строения и состава соединений и их реакционной способности важное место занимают методы оптической молекулярной спектроскопии. Советские ученые внесли большой вклад в создание и развитие таких методов исследования, как спектроскопия комбинационного рассеяния света (Л. И. Мандельштам, Г. С. Ландсберг), фотоэлектронная спектроскопия (А. Н. Теренин, Ф. М. Вилесов), измерения ИК-спектров поглощения веществ в адсорбированном состоянии (А. Н. Теренин), спектроскопия резонансного комбинационного рассеяния света (П. П. Шорыгин), измерения спектров поглощения и испускания в парафиновых матрицах (Э. В. Шпольский).

В последнее время методы оптической спектроскопии получили свое дальнейшее развитие, особенно в связи с использованием лазеров в качестве источников излучения. Это привело к расширению возможностей уже известных методов и к появлению множества новых методов, дающих уникальные возможности в исследованиях строения и состава вещества.

Развиваются исследования спектров кристаллов, полимеров и волокон, неорганических и металлоорганических соединений. Низкотемпературная спектроскопия представляет собой новый метод исследования спектров жидких кристаллов, который вместе с уже известным методом матричной спектроскопии позволяет изучать образование слабых комплексов. Такие комплексы изучены для систем олефин — галоген, металлоцен — галоген и др. (Г. Б. Сергеев).

Большая мощность лазерных источников (плотность энергии до 10^{16} Вт/см²) позволила создать ряд новых нелинейных методов и их резонансных вариантов, основанных на явлениях гиперкомбинационного рассеяния света, инверсного комбинационного рассеяния света, когерентного антистоксового комбинационного рассеяния света (КАРС), индуцированного комбинационным рассеянием эффекта Керра и др. Некоторые из них получили применение в химических исследованиях, в частности метод КАРС. Большое разрешение, присущее этому методу, позволило измерять с высоким разрешением вращательно-колебательную структуру спектров КР и получать недоступную ранее информацию, например, о структуре Q-ветвей запрещенных в ИК-поглощении колебаний (В. В. Смирнов, И. Л. Фабелинский). Сочетание с методом диодной ИК-спектроскопии, также характеризующимся исключительно высоким разрешением, позволило получить результаты, необходимые для развития теории молекулярных спектров в более высоких приближениях, чем раньше (М. Р. Алиев). Вариант метода КАРС — поляризационная активная спектроскопия комбинационного рассеяния света — позволяет изучать структуру линий КР в пределах ее однородной ширины, выделять в некоторых случаях антисимметричную часть тензора КР-переходов, что существенно при участии электронного возбуждения в процессе комбинационного рассеяния света (С. А. Ахманов).

Стало доступным исследование резонансных переходов в возбужденных состояниях в электронных спектрах поглощения и спектрах КР. Соответствующие данные получены сейчас для многих молекул, как органических, так и неорганических.

Развито новое направление — исследование спектров КР на электронных уровнях. Этим методом получены данные о тонкой структуре спектра для некоторых π -комплексов переходных металлов d -ряда с незамкнутыми электронными оболочками (В. Т. Алексанян).

Возможность локализации возбуждения спектра при освещении лазером небольшого участка образца (размером порядка длины волны возбуждающего излучения) привела к созданию новых методов исследования, которые получили название «пространственно-разрешенная спектроскопия». Эти методы позволяют изучать топологию распределения вещества по протяженному образцу. Техника пространственно-разрешенной спектроскопии применяется для исследования полимерных и биоматериалов, в минералогии, в полупроводниковой промышленности. Эта техника нашла также применение при изучении топографии пламен, в исследованиях в экстремальных условиях (при высоких давлениях, при низких и сверхнизких температурах, при изучении процессов, происходящих на катализаторах, на электродах и т. д.). Кроме того, эта техника применяется для дистанционного определения примесей в атмосфере с помощью специально созданной аппаратуры (Л. П. Малявкин).

Несколько лет назад было открыто новое явление — усиление комбинационного рассеяния в случае молекул, адсорбированных на поверхности некоторых металлов — эффект гигантского КР; усиление достигает величины 10^5 — 10^6 . Природа этого эффекта пока полностью не выяснена, но можно предполагать большие перспективы его применения в каталитической химии и электрохимии.

Поляризация лазерного излучения также позволила создать ряд новых методов изучения строения молекул. Сюда относятся исследования кругового дихроизма в ИК- и КР-спектрах, обусловленного отличием от нуля производных компонент тензора оптической активности по нормальным координатам оптически активных молекул. Информация, получаемая с помощью этих методов, значительно полнее по сравнению с той, которую получают при исследовании кругового дихроизма в электронных спектрах поглощения.

Появились новые возможности изучения процессов молекулярной динамики в конденсированном состоянии. При этом используется возможность раздельного измерения изотропного и анизотропного комбинационного рассеяния, что позволяет получать сведения об особенностях колебательной и реориентационной релаксации молекул. Исследования в этой области ведутся в сочетании с прямыми измерениями времен колебательного девозбуждения (T_1) и колебательной дефазировки (T_2) методами пикосекундной спектроскопии КР и опираются на детально разработанную теорию (А. И. Бурштейн). Данные, получаемые в этих исследованиях, имеют важное значение не только для понимания природы конденсированного состояния, но и, например, для изучения химической кинетики (В. Е. Погорелов).

Возможность формирования ультракоротких импульсов большой мощности с помощью современных лазеров привела к развитию пикосекундной спектроскопии, исследующей фотофизические и фотохимические процессы, которые протекают в пикосекундном и субпикосекундном диапазонах, недоступных другим методам исследования. Появилась возможность решения одной из важнейших задач химии — исследования эволюции систем от некоторого первоначального распределения энергии и геометрии к некоторому конечному состоянию через различные промежуточные состояния. Помимо процессов диссипации возбуждения в газовой фазе в настоящее время широко ведутся исследования различных процессов в конденсированной фазе — скоростей синглет-синглетного и триплет-триплетного переноса возбуждения (по спектрам люминесценции), реориентационного движения молекул в жидкости, процессов сольватации, внутримолекулярного переноса протона и других важных для химии процессов. Представляют интерес исследования колебательной релаксации в возбужденных электронных состояниях по спектрам «горячей» люминесценции (К. К. Ребане).

Значительны достижения пикосекундной спектроскопии в исследованиях биологически важных процессов, например, механизма ночного зрения, люминесценции гемоглобина и его комплексов. Много сделано

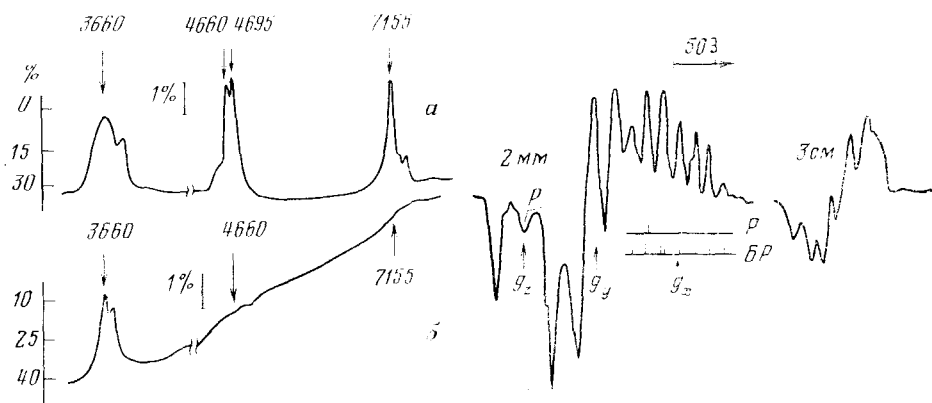


Рис. 4

Рис. 6

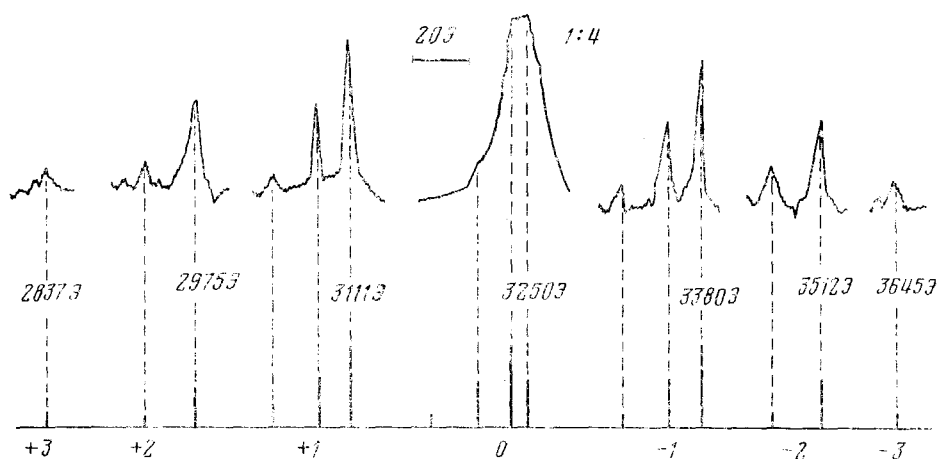


Рис. 5

Рис. 4. Оптические спектры диффузного отражения (а) и пропускания (б) в ближней ИК-области тонкой таблетки окисного катализатора

Рис. 5. Оптически детектируемый спектр ЭПР иона $C_6F_6^-$

Рис. 6. Спектры ЭПР в диапазонах 2 мм и 3 см радикала *транс-бис*-(2,2',5,5'-тетраметил-3-имидазолин-3-оксид-1-оксил-4-ил)этилена

для выяснения механизма передачи энергии возбуждения от антенных пигментов к активным центрам фотосинтезирующих единиц, где происходит реакция фотосинтеза (С. А. Ахманов).

Развиваются спектральные методы, в которых в качестве источников возбуждения используются рентгеновское и электронное излучения — фотоэлектронная, рентгеноэлектронная и Оже-спектроскопия. Эти методы, основанные на регистрации поглощения излучения в результате ионизации внутренних и валентных уровней молекул, дают ценную информацию об электронной структуре молекул (Ю. Г. Бородинко).

Разработана методика измерений оптических спектров диффузного отражения окисных катализаторов в ближней ИК-области. Ее преимущества по сравнению со спектрами пропускания показаны на рис. 4. Видно, что спектр отражения (рис. 4а) содержит больше информации, чем спектр пропускания тонкой таблетки, спрессованной из смеси порошков аморфного алюмосиликата и силикагеля (рис. 4б). Линии поглощения составных частот валентных и деформационных колебаний, а также обертонов валентных колебаний в спектре пропускания почти не разрешены. Качество же спектра отражения во всем спектральном диапазоне не хуже, чем в основной области.

С помощью этой методики изучены ИК-спектры гидроксильных групп в водородных формах цеолитов X и Y и показано, что в них присутствует не два типа ОН-групп, как это принято считать, а по крайней мере три различных типа гидроксильных групп. Их ИК-спектры разрешаются лишь в области составных частот валентных и деформационных колебаний, которая легко доступна для методики диффузного отражения, но не может быть изучена обычным методом регистрации спектров пропускания (В. Б. Казанский).

К весьма эффективным физическим методам относится метод электронного парамагнитного резонанса, открытый в 1944 г. Е. К. Завойским и широко внедренный в химические исследования В. В. Воеводским. С помощью этого метода экспериментально исследованы и решены фундаментальные проблемы химической кинетики и реакционной способности свободных радикалов и атомов. В последние годы разработаны новые варианты метода ЭПР, значительно расширившие его возможности.

Метод оптического детектирования спектров ЭПР успешно применен для регистрации короткоживущих радикальных пар в растворах. Создан спектрометр, обладающий рекордно высокой чувствительностью, который позволяет регистрировать спектр ЭПР с разрешенной сверхтонкой структурой при средней концентрации радикальных пар ~ 100 спинов в образце и при времени их жизни до 10^{-8} с. Метод применим в случаях, когда рекомбинация радикалов сопровождается хемилюминесценцией. Примером такой реакции является рекомбинация ароматических ионов A^- и A^+ , образованных ионизирующим излучением. Исходная радикальная пара находится в этом случае в синглетном состоянии; рекомбинация такой пары дает синглетно-возбужденную молекулу, испускающую свет. Спектрометр ЭПР настраивается в резонанс с одним из электронных спинов пары, изменяется ориентация спина, при этом пара переходит в триплетное состояние. Продуктом рекомбинации является триплетно-возбужденная молекула, которая в растворе не люминесцирует. Таким образом, ЭПР-поглощение фиксируется по уменьшению сигнала люминесценции, что может быть сделано с весьма высокой чувствительностью.

На рис. 5 приведен оптически зарегистрированный спектр ЭПР отрицательного иона $C_6F_6^-$. Высокое разрешение метода позволило наблюдать в каждой из биномиальных компонент сверхтонкой структуры вторичное расщепление, связанное с взаимодействиями высшего порядка. Спектр хорошо описывается теорией. В центре спектра — неразрешенная интенсивная линия второго партнера пары — катиона антрацена. Спектр получен при средней концентрации ~ 100 радикальных пар в образце при времени жизни 10^{-7} с.

Благодаря высокой чувствительности предложенный метод может открыть новые возможности для изучения природы и превращений короткоживущих радикальных пар в реакциях различных типов. Например, зарегистрированы спектры ЭПР ион-радикальных пар (нафталин) $^-$ /(нафталин) $^+$, (дифенил) $^-$ /(дифенил) $^+$ и (гексафторбензол) $^-$ /(антрацен) $^+$, возникающих при воздействии ионизирующего излучения на растворы соответствующих веществ в сквалане (Ю. Н. Молин).

Создан не имеющий аналогов комплекс методов для исследования магнитного резонанса в субмиллиметровой области спектра (от 2 до 0,01 мм). На рис. 6 показана эффективность метода субмиллиметрового магнитного резонанса в расшифровке структуры бирадикальной молекулы. Объем информации, извлекаемый из спектра ЭПР в диапазоне 2 мм, значительно больше, чем в случае «привычного» спектра сантиметрового диапазона, и оказывается достаточным для однозначного построения пространственной молекулярной структуры.

Разработан магнитный спектрометр на основе дискретно-перестраиваемого лазера с оптической накачкой (диапазон 0,1—0,7 мм), позволяющий проводить регистрацию свободных радикалов в газовой фазе

с чувствительностью, на несколько порядков превышающей чувствительность метода ЭПР (Я. С. Лебедев).

Использование параметров спектров ЯМР при анализе структурных сведений позволило определить координаты атомов водорода и соседних с ним по периодической системе атомов, имеющих близкие факторы рассеивания рентгеновских лучей. Разработан алгоритм и комплекс вычислительных программ, позволяющих использовать метод ЯМР широких линий для подтверждения правильности структурной модели и для нахождения наиболее вероятной структуры.

3. Автоматизация и вычислительная техника в химических исследованиях

Создан комплекс машинных программ типа «Фламинго» для целей синтетической органической химии. Комплекс предназначен для определения возможных путей синтеза целевых соединений и основан на формально-логическом подходе к решению структурных задач органической химии. Программа комплекса ставит своей целью одностадийное нахождение всех возможных процессов с циклическим электронным переносом в замкнутых химических системах с учетом заданных ограничений. Решены вопросы, связанные с гомологией и «изоморфным замещением» в органических структурах, рассматривались проблемы таутомерии, молекулярного дизайна органических реакций в замкнутых системах. Например, рассчитаны способы построения скелета трицикло[2,1,0,0^{2,5}]пентана. Расчет с помощью ЭВМ позволил воспроизвести известные синтетические подходы к производным этой трициклической системы и дал возможность выявить новые реакции (в том числе необычную вырожденную перегруппировку), заслуживающие экспериментального изучения (рис. 7) (Н. С. Зефилов).

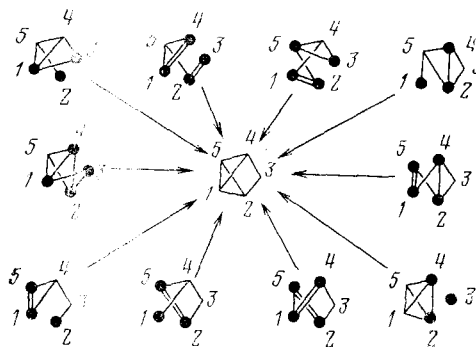


Рис. 7

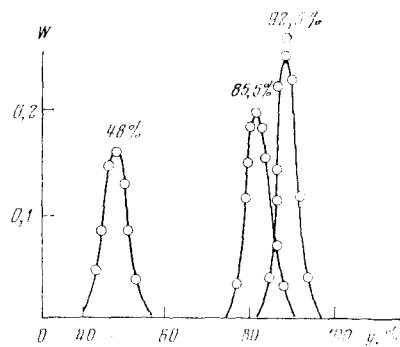


Рис. 8

Рис. 7. Наиболее перспективные способы синтеза трицикло[2,1,0,0^{2,5}]пентана, найденные с помощью ЭВМ

Рис. 8. Композиционное распределение в продуктах бензилирования поли-4-винилпиридина; сплошные линии — результат расчета; точки — данные эксперимента

Развивается важное научное направление по применению вычислительной техники в химических исследованиях, а именно — в химии макромолекул. Расчет с помощью ЭВМ используется для моделирования и решения обратных задач полимерной химии. На основе формализма конечных цепей Маркова строятся модели процессов формирования полимерной цепи из малых фрагментов. Задачи создания моделей химических превращений макромолекул решаются методом Монте-Карло.

Возможности математического моделирования в конкретных полимерных системах показаны на примере реакции бензилирования поли-4-винилпиридина. С использованием данных кинетического эксперимента была решена обратная задача — оценены индивидуальные кинетиче-

ские константы, относительные значения которых оказались равными 1:0,3:0,3. Эти значения констант использовали для моделирования методом Монте-Карло функций композиционного распределения трех сополимеров — продуктов реакции. Параллельно композиционную неоднородность исследовали методом гель-хроматографии. На рис. 8 результаты расчета (сплошные линии) сравниваются с результатами экспериментального исследования.

Разработана поворотнo-изомерная решеточная модель микробоуновского движения полимерной цепи, а также реакция внутримолекулярного сшивания. При соблюдении ряда ограничений, отвечающих реальным условиям образования химических сшивок в маловязких растворах, удастся рассчитать кинетику процесса, который носит автокаталитический характер из-за уменьшения при сшивании объема клубков и концентрации сшивающихся групп.

Разрабатывается пакет программ для решения обратных задач теории эффекта соседа, включающий задачи минимизации суммы квадратов отклонений и определения зависимости погрешности получаемых оценок от ошибок эксперимента. Это дает возможность корректно планировать эксперимент и сравнивать теоретические модели с результатами эксперимента.

Многие задачи удастся успешно решать на мини-ЭВМ. Предложена система программ для крупных и мини-ЭВМ для анализа плохо разрешенных ЯМР-спектров полимеров и диалоговой методики (Н. А. Плэтэ).

4. Химическая кинетика

Химическая кинетика — учение о химическом процессе, его механизме и закономерностях протекания во времени — одна из важнейших составных частей химической физики. Начало систематического изучения скорости химических превращений было положено Н. А. Меншуткиным еще в конце прошлого века. Становление и развитие этой области тесно связано с именами русских и советских ученых. Среди первых работ по изучению механизма и кинетики сложных реакций окисления были исследования А. Н. Баха и Н. А. Шилова.

Большое внимание уделялось изучению кинетики и механизма химических реакций в газовой фазе, однако впоследствии в сферу кинетических исследований снова вошли разнообразные химические реакции, протекающие в жидкой фазе и в растворах, а в последнее время — также и твердофазные реакции (в том числе при сверхнизких температурах) и процессы в биологических системах.

Реакции в газовой фазе. Крупным достижением советской науки о химической кинетике является созданная в 30-х годах академиком Н. Н. Семеновым и его школой теория разветвленных цепных реакций. Еще в 1926 г. Н. Н. Семенов, Ю. Б. Харитон, З. Ф. Вальта, А. И. Шальников открыли новые явления, не укладывающиеся в рамки существовавших представлений о механизмах химических реакций. При окислении паров фосфора они обнаружили случаи резких переходов от почти полной инертности к воспламенению смеси (при достижении некоторого критического давления кислорода или критического размера реакционного сосуда). Эти работы и легли в основу получившей исключительно широкую известность теории разветвленных цепных реакций.

Были изучены многочисленные явления, свойственные цепным разветвленным процессам — существование нижнего и верхнего пределов воспламенения, своеобразная форма областей цепного воспламенения горючих газов в виде «полуостровов» на графиках в координатах давление — температура, особенности действия инертных газов и размеров сосуда на нижний предел воспламенения, влияние активных примесей и стенок реакционного сосуда.

Предельные явления были обнаружены также при окислении паров серы, водорода, окиси углерода, сероуглерода, этана, фосфина, арсена, силана, сероводорода. Большое число изученных процессов цепного вос-

пламенения свидетельствовало о распространенности цепных разветвленных реакций (А. В. Загулин, А. А. Ковальский, П. Я. Садовников, И. Д. Копп, Ф. И. Дубовицкий, А. Б. Налбандян, Н. М. Чирков, В. В. Воеводский, Ю. Н. Рябинин, П. С. Шанторович). Наибольшее внимание на протяжении многих лет уделялось кинетическому изучению реакции окисления водорода (эту реакцию можно рассматривать как классическую модель цепного разветвленного процесса).

Был выполнен большой объем исследований, направленных на экспериментальное обоснование цепной теории. Так, А. А. Трифонов в классических опытах показал, что скорость цепной неразветвленной реакции фотохимического образования хлористого водорода из водорода и хлора уменьшается при уменьшении диаметра сосуда (из-за обрыва цепей на стенках). Он же нашел, что при увеличении давления различие в скоростях сглаживается, так как повышение давления увеличивает длину пути активных центров к стенкам.

Цепные неразветвленные процессы, вошедшие в химическую кинетику благодаря работам М. Боденштейна и В. Нерста, были рассмотрены с новых точек зрения, которые возникли в результате интенсивного развития теории разветвленных цепных реакций. Для обоих типов цепных процессов были созданы теории обрыва цепей на стенках и в объеме реакционного сосуда, дано теоретическое рассмотрение общего случая обрыва цепей как в объеме, так и на поверхности (В. Р. Бурсиан, В. С. Сорокин). Получены дифференциальные уравнения и их интегральные формы для неразветвленных и разветвленных реакций, позволяющие описать развитие цепей во времени, т. е. кинетику таких процессов (Н. Н. Семенов).

Для последующего развития области цепных реакций важное значение имели работы А. А. Ковальского, Н. М. Чиркова, П. Я. Садовникова, М. Б. Неймана, А. И. Сербинова, Б. В. Айвазова, В. А. Шушунова, М. Ф. Пушленкова по реакциям медленного окисления простейших углеводородов в газовой фазе (метан, этан, пропан, пентан). Эти работы следует рассматривать как экспериментальное обоснование созданной Н. Н. Семеновым теории замедленного развития лавинообразной цепной реакции, существования медленно развивающихся нестационарных процессов, так называемых цепных реакций с «вырожденными» разветвлениями («вырожденный взрыв»). Теория этих процессов позволяет понять и количественно описать многочисленные случаи медленного развития цепной лавины, не приводящего к воспламенению горючей газовой смеси.

С позиций общей теории цепных реакций был проанализирован обширный экспериментальный материал зарубежных авторов, изучавших как уже упоминавшиеся химические системы, так и ряд других (окисление бензола, этилена, ацетилена, низкотемпературное окисление альдегидов, окисление раствора сульфита натрия, термическое разложение кислородных соединений хлора, термическое разложение и взрыв озона, фотохимическое разложение треххлористого азота и растворов перекиси водорода).

Мировую известность получила фундаментальная монография Н. Н. Семенова «Цепные реакции» (1934 г.), в которой обобщены результаты исследований цепных реакций, установлены канонические признаки химических превращений этого типа.

Одним из главных выводов теории разветвленных цепных реакций является вывод об образовании больших концентраций свободных радикалов в цепных разветвленных процессах. Уже в конце 30-х — начале 40-х годов было выполнено много работ по определению концентраций свободных радикалов в цепных реакциях. Были разработаны методы, позволяющие изучать свободные атомы и радикалы как активные центры цепных реакций: метод линейчатого поглощения (В. Н. Кондратьев, Л. И. Авраменко, М. С. Зискин), метод каталитического зонда (В. Н. Кондратьев, Е. Н. Кондратьева). В реакциях горения H_2 и CS_2 были обнаружены атомы Н и радикалы ОН и COS. Было установлено

также образование свободных радикалов SO в реакции медленного окисления H_2S (Н. Н. Семенов, Д. С. Павлов, Н. М. Эмануэль). Во всех случаях концентрации частиц свободно-радикальной природы в цепных разветвленных процессах на много порядков превышали термодинамически равновесные значения.

В установлении механизмов цепных реакций все более важную роль стало играть применение физических методов исследования, позволяющих идентифицировать активные центры цепных реакций и изучать элементарные процессы с их участием, измерять константы скорости этих процессов.

Еще в ранних своих работах 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. Был разработан метод диффузионного облака в потоке для изучения реакций атомов с молекулами в газовой фазе с целью определения констант скоростей этих реакций (В. Л. Тальрозе).

Для изучения кинетики и механизма газофазных реакций с успехом используется метод ЭПР. А. Б. Налбандян обнаружил образование больших количеств атомов H , O и радикалов OH в реакции горения водорода, радикала SO при окислении сероводорода и многих свободных радикалов в других реакциях.

Н. Н. Семеновым и В. В. Азатыном было найдено, что содержание атомов Cl в пламени NCl_3 при комнатной температуре достигает 40% от количества исходного вещества. Было зафиксировано образование атомов P в классической реакции окисления паров фосфора (В. В. Азатын).

Недавно для изучения механизма разветвленных цепных реакций окисления и хлорирования силана использован новый высокочувствительный метод лазерного магнитного резонанса (ЛМР). Методом лазерного магнитного резонанса в зоне этих реакций зарегистрированы (рис. 9) высокие концентрации (до 10^{13} см^{-3}) радикалов $\text{SiH}_3\cdot$ и атомов Cl (В. Н. Панфилов).

На многих примерах изучены цепные реакции, включающие взаимодействие цепей (Н. Н. Семенов, В. Г. Воронков). Н. Н. Семенов и В. В. Азатын на новом уровне физического эксперимента и вычислительной техники рассмотрели на примерах многих классических цепных разветвленных газовых реакций вопрос о необходимости учета нелинейных реакций обрыва цепей и в объеме, и на поверхности, возникающих вследствие больших концентраций активных центров. Это дало возможность более строго и корректно описать кинетику разветвленных цепных процессов в газовой фазе.

Научные достижения Н. Н. Семенова в области исследования механизма химических реакций были отмечены в 1956 году присуждением ему Нобелевской премии по химии.

Изучены кинетика и механизм реакции окисления метана (А. Б. Налбандян, Н. С. Ениколопов, А. М. Маркевич, Н. А. Клейменов, Л. В. Кармилова). Эта реакция рассматривалась в качестве одного из возможных способов производства формальдегида. Много внимания было уделено установлению химического механизма цепной реакции окисления пропана (В. Я. Штерн, С. С. Поляк). При изучении окисления пропана в присутствии бромистого водорода было открыто новое явление макроскопической стадийности сложного цепного процесса, когда в начальной инициирующей стадии образуются промежуточные продукты, обуславливающие затем селективное окисление пропана в ацетон. Процессом можно управлять путем воздействия на каждую из макроскопических стадий в отдельности. Эти исследования положили начало циклу работ по гомогенному катализу в газовых цепных реакциях. Макроскопическая стадийность была установлена также при окислении альдегидов в газовой фазе. Обнаружено своеобразное поведение промежуточных гидроперекисей, обеспечивающих при определенных условиях

взрывное протекание процесса (Н. М. Эмануэль, Э. А. Блюмберг, З. К. Майзус, Т. Е. Павловская, Г. Я. Тимофеева, В. М. Чередниченко, Д. Г. Кнорре, Р. Ф. Васильев).

Обнаружено явление гетерогенного разветвления гомогенных цепей в процессах газофазного низкотемпературного вырожденно-разветвленного окисления органических веществ — уксусного и пропионового альдегидов.

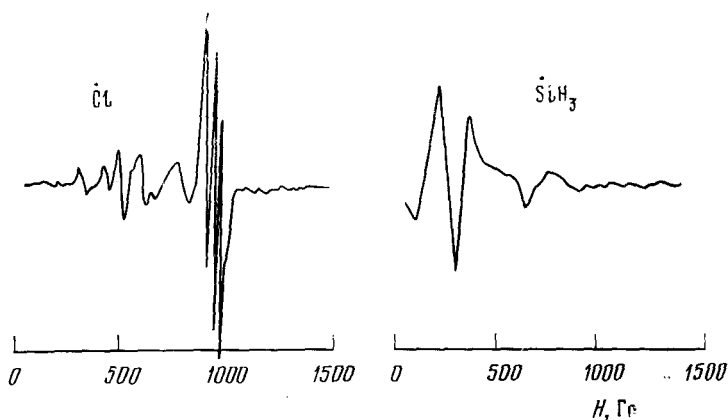


Рис. 9. Спектры лазерного магнитного резонанса атома Cl и радикала SiH_3 в продуктах реакции SiH_4 с Cl_2

Установлено, что скорость гетерогенного радикального распада промежуточных надкислот HCO_3H , $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}$ (а также H_2O_2 и гидроперекисей) в сильной мере зависит от природы и характера обработки поверхности реактора (А. Б. Налбандян).

В связи с изучением роли поверхности в цепных реакциях следует упомянуть, что еще в 1927 г. М. В. Поляков предположил возможность гетерогенного зарождения цепей. В 1948 г. А. А. Ковальский с помощью разработанного им метода раздельного калориметрирования показал, что многие каталитические реакции, начинающиеся на поверхности катализатора, продолжают в газовой фазе и следуют цепному механизму (гомогенно-гетерогенные реакции).

Н. Н. Семенов высказал предположение о возможности образования свободных радикалов в актах бимолекулярного взаимодействия насыщенных молекул. Экспериментальное доказательство этого предположения было получено А. Е. Шиловым и Ф. С. Дьячковским на примере взаимодействия трифенилметилхлорида с этиллитием.

Из кинетических исследований, имеющих долгую историю, следует упомянуть разработку и применение в химической кинетике метода меченых атомов, который сыграл большую роль в изучении механизма и скорости химических реакций (А. И. Бродский, С. З. Рогинский). М. Б. Нейманом был разработан кинетический вариант изотопного метода, особенно эффективный при изучении последовательности стадий сложного химического процесса, определения констант скорости элементарных реакций и концентраций атомов и радикалов.

Необычайно расширившийся фронт кинетических исследований в нашей стране наряду с появлением огромного числа работ по химической кинетике во всем мире дал возможность Н. Н. Семенову обобщить этот важнейший для химии материал в монографии «Некоторые проблемы химической кинетики и реакционной способности» (1958 г.).

Н. Н. Семенов еще в ранний период разработки теории разветвленных цепных реакций указал на возможность существования цепных процессов с энергетическими разветвлениями цепи, которые осуществляются за счет реакций колебательно-возбужденных молекул — продуктов экзотермических элементарных стадий цепного процесса. В дальнейшем А. Е. Шиловым, А. М. Чайкиным, В. И. Веденевым и

Г. А. Капрановой было показано, что в газовой фазе молекулярный фтор реагирует с рядом молекул с образованием атомов и радикалов. Было установлено, что при этом может иметь место энергетическое разветвление двух типов: в результате мономолекулярного распада возбужденных молекул на радикалы (атомы) или бимолекулярного взаимодействия возбужденных молекул с исходными молекулами также с образованием атомов и молекул.

На основе реакции фтора с водородом, протекающей с энергетическим разветвлением цепи, был впервые создан химический лазер (В. Л. Тальрозе).

Большое внимание при изучении кинетики газовых реакций было уделено также процессам крекинга. 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 по исследованию кинетики и термодинамики реакций алкильных радикалов.

Важным направлением исследований В. Л. Тальрозе стало определение констант элементарных процессов в озоносфере Земли, ответственных (в конкуренции с фотохимическим образованием озона) за поддержание его стационарной концентрации. Проведено лабораторное моделирование и измерение констант скорости элементарных процессов в озоносфере Земли.

В последние годы широкое распространение в СССР и во всем мире получил метод ударных труб. Этим методом были изучены элементарные процессы возбуждения колебаний и диссоциации двухатомных (С. А. Лосев) и многоатомных молекул (А. А. Борисов, Д. Г. Кнорре), а также процессы электронного возбуждения и ионизации с участием атомов и радикалов (С. М. Когарко). На примере разложения NH_3 и N_2O непосредственно было показано существование и особенности «энергетических» цепных процессов, наличие критических условий для автоускорения реакции за счет неравновесного распределения внутренней энергии реагентов (Г. Б. Манелис, А. П. Генич).

В работах А. Л. Тальрозе была развита методика измерения констант скорости элементарных реакций с помощью водородного лазера. Она основана на измерении скорости реакции по изменению спинового состояния водорода при взаимодействии атомов водорода с парамагнитными молекулами.

Разработана теория кинетики начальных стадий хлорирования этилена в нестационарных условиях и показана возможность получения хлористого винила при оксихлорировании этилена в однопериодной установке адиабатического сжатия (А. Я. Розовский, Ю. А. Колбановский).

Создан «позитрониевый» метод изучения кинетики быстрых химических реакций в газовой и конденсированной фазах (В. И. Гольданский). Определяются константы скорости реакций образования атомов позитрония, а также константа скорости процессов возбуждения электронных уровней молекул.

Разработан и освоен высокочувствительный кинетический метод определения констант скорости элементарных реакций, основанный на сочетании внутрирезонансной лазерной спектроскопии с импульсным фотолитолизом. Установлен механизм и определены константы скорости ряда элементарных реакций с участием радикалов $\dot{\text{N}}\text{H}_2$, $\text{CH}\dot{\text{O}}$ и HO_2 и возбужденных радикалов NH_2 , играющих важную роль в атмосферных процессах, окислении и горении (О. М. Саркисов).

Экспериментально показана возможность управления цепными газовыми реакциями с помощью инфракрасного лазерного излучения. Осуществлено селективное по изотопам углерода бромирование фтористого метила под действием непрерывного излучения CO_2 -лазера (Ю. Н. Молин).

Большой интерес проявляется к изучению и описанию кинетики неравновесных процессов, важных в условиях высоких температур и вы-

сокого вакуума (например, в верхних слоях атмосферы). Предложена теория неравновесного распада двухатомных молекул, учитывающая зависимость вероятности колебательных переходов от колебательного квантового числа (Е. Е. Никитин). Теория распространена и на многоатомные молекулы.

Выполнены теоретические расчеты колебательных температур и констант скоростей для реакций диссоциации некоторых малых молекул, протекающих в условиях неравновесного распределения энергии (Н. М. Кузнецов).

Для экспериментального исследования элементарных реакций в условиях, когда химическое взаимодействие двух частиц происходит изолированно и не сопровождается эффектами дезактивации молекул или вторичными химическими реакциями, были созданы установки со скрещенными молекулярными пучками (В. Н. Кондратьев, Л. Ю. Русиц).

В недавних работах измерены дифференциальные сечения процесса образования ионных пар при взаимодействии двух тяжелых нейтральных частиц ($\text{Xe} + \text{CsBr} \rightarrow \text{Cs}^+ \text{Br}^- + \text{Xe}$) в диапазоне энергий столкновения 4,5—7,5 эВ. Обнаружено существенное влияние взаимной ориентации частиц и масс сталкивающихся атомов на поперечное сечение процесса. На основе экспериментальных данных построена динамическая модель процесса, протекающего неадиабатически по одной поверхности потенциальной энергии. Расчет этой поверхности послужил основой для траекторного моделирования процесса в подпороговой области, где наиболее ярко проявляются динамические ограничения в отношении реализации процесса.

Реакции в жидкой фазе. Значительное место в исследованиях кинетики жидкофазных радикальных реакций занимает изучение жидкофазного окисления органических соединений.

Выведенная в конце прошлого столетия А. Н. Бахом перекисная теория процессов медленного окисления впоследствии получила многочисленные экспериментальные подтверждения. В 40-х годах К. И. Иванов выделил перекиси из продуктов окисления многих органических веществ, изучил их строение, свойства и превращения. Большой вклад в химию превращений элементоорганических и других перекисных соединений внесла школа Г. А. Разуваева.

Систематическое изучение кинетики и механизма жидкофазного окисления углеводородов с точки зрения цепной теории начато в 50-х годах (Н. М. Эмануэль, И. В. Березин, Д. Г. Кнорре, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Э. А. Блюмберг, Г. Е. Заиков, И. П. Скибида, А. Б. Гагарина, Г. В. Карпухина).

В результате многочисленных исследований создана и экспериментально обоснована цепная теория жидкофазного окисления органических веществ. Получены кинетические уравнения цепных процессов окисления соединений разных классов. Даны общие принципиальные схемы автокаталитического, каталитического и ингибированного окисления. Экспериментально изучены многочисленные конкретные реакции. Определены константы скорости различных элементарных стадий процесса окисления индивидуальных углеводородов и многокомпонентных систем, открыты новые типы элементарных реакций (в частности, реакций зарождения и разветвления цепей). Установлено влияние растворителя на отдельные элементарные реакции, выяснена роль специфической и неспецифической сольватации реагентов в гомолитических реакциях.

Выведены и развиты представления о стимулировании медленных цепных реакций окисления, предложен прием инициирования этих реакций путем добавления O_3 , NO_2 .

Исследованы закономерности реакций жидкофазного окисления в открытых системах, что необходимо для создания научной основы непрерывных процессов химической технологии.

Предложен оригинальный принцип перевода некоторых газофазных реакций на режимы жидкофазного высокоселективного низкотемпера-

турного окисления при температурах и давлениях, близких к критическим. Большой интерес в связи с этим вызвал процесс получения уксусной кислоты и метилэтилкетона путем жидкофазного окисления бутана. На том же принципе основан процесс получения серной кислоты путем жидкофазного окисления сернистого газа в присутствии каталитических количеств азотной кислоты. Этот метод может рассматриваться не только как способ получения серной кислоты, но и как метод очистки промышленных газов, так как в отходящем газе полностью отсутствует SO_2 .

Исследования окисления бинарных и многокомпонентных смесей органических соединений, имеющие важное практическое значение, развиваются на новом, более высоком уровне, с применением ЭВМ. Установлена важная роль алкильных радикалов в процессах совместного окисления углеводов.

На принципах совместного окисления основан метод получения окиси пропилена при окислении смеси пропилена с ацетальдегидом. Образующийся при окислении ацетальдегида гидроперекисный радикал служит эпоксидирующим агентом в реакции с пропиленом.

Установлен механизм действия ряда ингибиторов. Исследованы пути превращения ингибиторов (аминов и фенолов) в окисляющихся системах. Показана важная роль радикалов-ингибиторов и их взаимодействия с окисляющимся веществом в процессах ингибированного окисления. Реакции радикалов-ингибиторов изучены с помощью методов ЭПР и импульсного фотолиза.

К числу наиболее ярких эффектов в ингибированном окислении относятся критические явления. Обнаружено, что длительность периода торможения может резко меняться при достижении критической концентрации ингибитора.

Исключительно важное значение для ингибированного окисления имеет явление синергизма в действии смесей ингибиторов, т. е. неаддитивное изменение периодов индукции при изменении соотношения компонентов ингибирующей смеси.

Было открыто явление радикального взаимодействия ингибиторов, лежащее в основе механизма синергического действия. Оно заключается в регенерации более эффективного ингибитора вследствие переноса атома водорода к его радикалу от молекулы менее эффективного ингибитора.

Возрос интерес к использованию комплексных соединений металлов в качестве ингибиторов жидкофазного окисления и к исследованию механизма металлокомплексного ингибирования.

Установлено, что эффекты торможения окисления соединениями металлов обусловлены двумя причинами: распадом гидроперекиси на нерадикальные продукты и, наиболее часто, взаимодействием свободных радикалов с ингибиторами. Установлен механизм металлокомплексного ингибирования для ряда систем.

Изучена природа хемилюминесценции, сопровождающей процессы окисления; показано, что она возникает в акте рекомбинации перекисных радикалов. Созданы хемилюминесцентные методы измерения кинетических параметров окисления (В. Я. Шляпинтох, Р. Ф. Васильев, О. Н. Карпунин, В. А. Беляков, И. Ф. Русина).

Исследования по жидкофазному окислению интенсивно проводились также в Институте нефтехимического синтеза АН СССР (ИНХС) (А. Н. Башкиров, В. В. Камзолкин); в институтах Академий наук союзных республик: Украины (Р. В. Кучер), Белоруссии (Н. И. Мицкевич), Азербайджана (Б. К. Зейналов, Т. Н. Шахтахтинский), Эстонии (М. Я. Губергриц); в отраслевых институтах (В. К. Цыковский, Х. Е. Хчеян, Д. Н. Мушенко, Е. Д. Радченко, С. В. Соколов); в высших учебных заведениях: Ленинградском химико-технологическом институте им. Ленсовета (В. А. Проскуряков), Московском химико-технологическом институте им. Д. И. Менделеева (Н. Н. Лебедев), Ярославском политехническом институте (М. И. Фарберов), Горьковском государст-

венном университете (Ю. А. Александров), Казанском химико-технологическом институте (П. А. Кирпичников, Н. М. Лебедева).

Анализом кинетических закономерностей реакции окисления многокомпонентных смесей занимался Р. В. Кучер с сотрудниками. Методом совместного окисления органических соединений разных классов получены данные по реакционной способности ряда радикалов и молекул (И. А. Опейда).

Изучению кинетики совместного окисления полициклических ароматических углеводородов и фенолов и их принудительной деградации, что имеет большое значение для решения проблемы защиты окружающей среды; созданию новых методов очистки стоковых вод и прогнозирования процессов самоочищения среды посвящены работы М. Я. Губергрица.

Систематически изучается роль сопряженных реакций в окислении органических веществ (Н. И. Мицкевич).

По-прежнему большое внимание уделяется изучению кинетики и механизма автоокисления элементоорганических соединений. Установлено, что окисление этих соединений в ряде случаев протекает по механизму цепного свободно-радикального процесса. Найдена связь кинетики с характером состояния элементоорганического соединения в реакционной среде, с образованием комплексов элементоорганических соединений с кислородом и другими лигандами и последующими превращениями комплексов элементоорганических соединений с кислородом и элементоорганических пероксидов по конкурирующим реакциям. Исследованы реакции окисления лигандов, расположенных в координационной сфере гетероатома молекулы элементоорганического соединения (Ю. А. Александров).

В СССР создано производство фенола и ацетона, включающее стадию окисления изопропилбензола до гидроперекиси, развивается производство синтетических жирных кислот путем окисления парафина. Окисление циклогексана до циклогексанона является составной частью современной отечественной технологии получения капролактама.

На основе представлений о механизме жидкофазного окисления углеводородов были предложены способы увеличения эффективности извлечения нефти из недр. Внутрипластовое жидкофазное окисление изучается, как способ вытеснения нефти из пласта (Э. А. Блумберг, М. Г. Булыгин).

Исследовалось окисление органических соединений озоном. Изучены кинетика и механизм реакции озона с С—Н-связью и природа промежуточных лабильных частиц. Озон — весьма эффективный окислитель для многих токсичных соединений, в настоящее время широко используется для очистки промышленных вод и воздуха перед их спуском в водоемы или выбросом в атмосферу. Созданы научные основы процессов разложения тетраэтилсвинца и других элементоорганических соединений, фенолов и красителей.

Предложены способы получения дикарбоновых и монокрбоновых кислот высокой чистоты с помощью озона.

Найдены эффективные катализаторы для управления реакциями озона с органическими соединениями, позволяющие подавлять нежелательные процессы и кардинально изменять механизмы реакций озона.

Осуществлена разработка новых методов и приборов, обеспечивших широкое использование озона в аналитической химии и научных исследованиях. Исследуется механизм участия озона в атмосферных процессах и влияние антропогенных факторов на устойчивость природных циклов, протекающих с участием озона (С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков, В. Д. Комиссаров, М. Т. Дроздов, Е. Т. Денисов, Ю. А. Александров, Б. В. Емельянов, В. А. Якоби, И. К. Ларин, В. Л. Тальрозе).

С помощью озона получены высшие окислы элементов трансуранового ряда (В. И. Спицын, А. Д. Гельман, Н. Н. Крот).

Во многих научных учреждениях и в учебных институтах выполнены важные исследования кинетики и механизма гетеролитических реакций

в растворах (реакций нитрования и сульфирования, гидратации олефинов, дегидратации спиртов, изомеризации и циклизации непредельных соединений). К ним относятся Институт элементоорганических соединений АН СССР (ИНЭОС) (А. Н. Несмеянов, М. И. Кабачник, Д. Н. Курсанов), ИОХ АН СССР (С. Г. Майрановский), Институт химической физики АН СССР (Н. М. Чирков, М. И. Винник, С. Г. Энтелис), Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова (НИФХИ) (А. И. Шатенштейн, М. И. Темкин), Академия наук УССР (А. И. Бродский, Е. А. Шилов, Н. А. Измайлов, М. М. Литвиненко), Московский (О. А. Реутов, И. П. Белецкая), Ленинградский (Т. Н. Темникова), Тартуский (В. А. Пальм) университеты.

Важным разделом кинетики гетеролитических реакций являются исследования в области теории кислот и оснований и кислотного катализа. А. И. Шатенштейн выдвинул и обосновал представление о протолитической (кисотно-основной) природе гетеролитических реакций водородного обмена. Показана общность простейших реакций замещения водорода с такими реакциями, как реакции металлирования и основного обмена. Предложен кинетический метод определения силы очень слабых кислот и оснований, какими являются углеводороды, в связи с чем были пересмотрены традиционные взгляды на кислоты и основания. Дано объяснение природы каталитической активности систем, состоящих из протонной и апротонной кислот.

В работах А. И. Бродского, посвященных реакциям изотопного обмена, были обнаружены две различающиеся группы реакций — реакции быстрого и медленного изотопного обмена. Быстрый обмен наблюдается для соединений со связью $X-H$ ($N-H$, $O-H$, $S-H$, $Cl-H$), у которых атом X обладает свободной парой электронов.

М. И. Темкин и А. И. Гельбштейн провели исследования кинетики и механизма органических реакций при воздействии кислот и солей. Впервые определена температурная зависимость функции кислотности для некоторых сильных кислот.

Изучались также элементарные реакции ионов в водных и неводных средах, установлена важная роль ионов в качестве промежуточных реакционноспособных частиц в органических реакциях, катализированных кислотами и основаниями (М. И. Винник).

Большой вклад в развитие теоретических представлений о механизме элементарного акта гетеролитических процессов внес Я. К. Сыркин. Для объяснения детального механизма и кинетических закономерностей гетеролитических реакций он использовал представления о циклическом переходном состоянии.

Большой масштаб исследований в области кинетики гетеролитических реакций в растворах обусловлен важностью этих процессов для промышленности. Е. А. Шиловым изучен механизм реакций хлора с органическими соединениями, лежащий в основе промышленного синтеза этиленхлоргидрина. Установлена определяющая роль π -комплексов в ряде реакций с участием олефинов. Показано, что реакции присоединения галогеноводородов к соединениям с кратной связью в зависимости от природы реагентов и растворителя имеют электрофильный или нуклеофильный характер.

Я. К. Сыркиным и И. И. Моисеевым открыты прямое окисление олефинов в сложные виниловые эфиры и синтез ацеталей непосредственно из олефинов и спиртов. Осуществлено окисление олефинов в карбонильные соединения.

Цикл работ Д. Н. Курсанова, посвященный изучению механизма дегидратации спиртов и исследованию реакций четвертичных солей аммония, показал, что эти процессы протекают по карбониевому механизму. Исследования гидридных переходов внесли важный вклад в современные представления о гидридной подвижности водорода в органических соединениях.

Гетеролитические реакции нитросоединений изучал В. М. Беликов.

Н. М. Чирков и В. И. Гольданский экспериментально подтвердили высказанную Н. Н. Семеновым идею о возможности осуществления гомогенного кислотного катализа в гетерогенных условиях: в тонких пленках сильных кислот на инертном носителе исследована кинетика (истинная, не осложненная диффузией) ряда таких важных процессов, как димеризация, гидратация и гидрогалогенирование олефинов.

Был разработан промышленный процесс получения высокооктанового топлива на пленочном кислотном катализаторе.

Выполнен количественный учет влияния среды в жидкофазных реакциях, моделирующих элементарный акт гетеролитических процессов полимеризации и поликонденсации.

На примере каталитической тримеризации изоцианатов $R-N=C=O$ в растворе в присутствии системы амин — эпоксид установлено, что образование циклического продукта происходит на предварительно сформировавшемся комплексе-матрице, состоящем из циклического тримера и первичных активных центров, которые образуются в результате взаимодействия между компонентами исходной каталитической системы амин — окись (С. Г. Энтелис).

О. А. Реутовым и И. П. Белецкой рассмотрено влияние структуры реагентов, роль сольватации и ионных пар в реакциях электрофильного замещения ртутьорганических соединений.

Развита представления о бифункциональном катализе на основе широкого изучения кинетики и механизма реакций переноса ацильной группы (ацилирование аминов). Показано, что органические кислоты играют роль бифункциональных катализаторов в этих процессах (Л. М. Литвиненко).

Продолжается исследование кинетики и механизма классической гетеролитической реакции, кислотного и основного гидролиза сложных эфиров с точки зрения установления связи строения эфиров с реакционной способностью и роли среды в этих процессах (В. А. Пальм). Для описания этих зависимостей широко используются корреляционные уравнения, основанные на принципе линейности свободных энергий.

М. Г. Гоникберг изучал влияние давления на константы скорости реакций в жидкой фазе. Было установлено, что ускоряющий эффект давления возрастает по мере роста пространственной затрудненности реакций. Это обусловлено частичным взаимным перекрыванием ван-дер-ваальсовых сфер атомов, экранирующих реакционные центры в активированном комплексе. Давление приводит к дополнительному сжатию при образовании активированного комплекса. Эти данные были положены в основу нового метода изучения строения и свойств переходного состояния и механизма органических реакций путем кинетических исследований при высоких давлениях.

В последнее время появились новые оригинальные направления, основанные на детальном исследовании механизма химических реакций.

В 1970-х годах начала развиваться область химической физики, исследующая разнообразные магнитные эффекты в химических реакциях, роль магнитных взаимодействий и поведение магнитных моментов электронов и ядер в химических реакциях.

Энергия магнитных взаимодействий в химии пренебрежимо мала по сравнению с энергией теплового движения; это обстоятельство служило причиной недостаточного внимания к роли магнитных взаимодействий в химии. Однако эти слабые взаимодействия управляют поведением спина электронов и ядер и поэтому оказывают сильное влияние на спиновые запреты в химических реакциях.

Обнаружено явление химически индуцированной динамической поляризации ядер в радикальных реакциях, идущих в магнитном поле, в результате которой создается преимущественная ориентация ядерных спинов в молекулах продуктов. В спектре ЯМР при этом обнаруживается либо аномально большое поглощение, либо когерентное излучение в радиочастотном диапазоне частот (А. Л. Бучаченко, Э. Т. Липмаа). Излучение обнаружено для фотохимической реакции порфирина с хи-

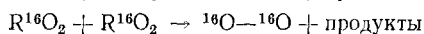
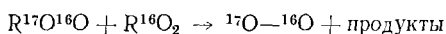
ноном, протекающей в поле 25 000 Э (излучатель — молекула хинона, длина волны излучения 3 м) и термической реакции распада перекиси бензоила в поле 15 000 Э (излучатель — молекула бензола, длина волны 5 м) (А. Л. Бучаченко).

Установлено влияние внешних магнитных полей на скорость и направление реакций, протекающих через образование пары парамагнитных частиц — радикалов или ион-радикалов. При этом магнитное поле оказывает влияние на спиновое состояние пары частиц.

Для изучения реакций короткоживущих радикальных частиц предложен метод магнитного резонанса, детектируемого по изменению скорости реакции (РИДМР). Сущность его заключается в том, что, проводя реакцию в резонаторе специального ЭПР-спектрометра, можно менять спиновое состояние промежуточных частиц и, следовательно, выход продуктов (Е. Л. Франкевич).

Обнаружена зависимость скорости радикальных реакций от магнитного момента ядер и энергии электрон-ядерного магнитного взаимодействия (Ю. Н. Молин, А. Л. Бучаченко). Новый изотопный (магнитный или ядерно-спиновый) эффект в отличие от классического эффекта связан не с различием в массах изотопных ядер, а с различием в их магнитных свойствах. На его основе предложен новый принцип обогащения магнитных изотопов, созданы новые методы исследования механизмов химических и биохимических процессов.

Магнитный изотопный эффект по ^{17}O возникает, например, в реакции жидкофазного окисления органических соединений на стадии рекомбинации перекисных радикалов: радикалы $\text{R}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ рекомбинируют быстрее, чем радикалы R^{16}O_2 или $\text{R}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$:



В результате молекулярный кислород по мере расходования его в процессе окисления обогащается изотопом ^{17}O . При окислении этилбензола обогащение ^{17}O составило 13%, что на два порядка превосходит величину, обусловленную классическим, массовым изотопным эффектом.

Всесторонне исследованы кинетика и механизм спинового обмена в конденсированной фазе, моделирующего отдельные стадии гомогенно-каталитического процесса. Открыт и изучен новый класс химических превращений — туннельные реакции переноса электрона на большие расстояния (15—30 Å) (К. И. Замараев, Р. Ф. Хайрутдинов).

Продолжались работы по методам химической радиоспектроскопии в слабых магнитных полях. Создан уникальный ЯМР-спектрометр для исследований химических процессов в магнитном поле Земли (Ю. Н. Молин).

В ИХКиГ СО АН СССР впервые в мировой практике проведена комплексная (аппаратурная, теоретическая и экспериментальная) разработка нового радиоспектроскопического метода — метода спинового эха, возникающего при действии СВЧ-излучения. Метод открывает уникальные возможности для обнаружения и анализа слабых и обменных взаимодействий в радикальных парах (Ю. Д. Цветков, А. Г. Семенов).

Развиваются исследования в новой области — ЯМР-спектроскопии парамагнитных частиц (Ю. Н. Молин). Метод обладает высокой чувствительностью и позволяет определять не только величину, но и знак спиновой плотности.

Реакции в твердой фазе. Широкое развитие получили исследования кинетики реакций в твердой фазе (химия твердого тела), связанные с развитием теоретической химии и физики твердого тела, а также с применением в химической кинетике новых физических методов.

В. И. Гольданским развит радиохимический метод исследования кинетики быстрых реакций в твердой фазе — эмиссионная мессбауэровская спектроскопия. Метод позволяет измерять скорости химических

превращений, протекающих за времена от 10^{-6} до 10^{-9} с. Исследование скорости окислительно-восстановительных реакций в цианидных комплексах железа в широком интервале температур (4—400 К) позволило получить количественные кинетические характеристики межионного переноса электронов в ферро-феррицианидах и обнаружить существование квантового низкотемпературного предела скорости таких реакций.

Обнаружена и исследована аномально быстрая полимеризация в твердой фазе и некоторых жидких системах, где молекулы мономеров достаточно хорошо упорядочены: взрывные низкотемпературные реакции полимеризации при фазовых превращениях твердых мономеров, полимеризация твердых мономеров при высоких давлениях в сочетании с деформацией сдвига (Н. С. Ениколопов, В. И. Гольданский, В. А. Кабанов, А. Б. Абкин).

В твердом формальдегиде была непосредственно измерена скорость роста цепей полимеризации в широком интервале температур, вплоть до температуры кипения жидкого гелия (4,4 К). Время прибавления каждого нового звена цепи в интервале температур 80—150 К возрастало с уменьшением температуры по закону Аррениуса с энергией активации 2000—2500 кал/моль и достигало 10^{-5} с при 80 К. При дальнейшем понижении температуры наблюдалось отклонение от закона Аррениуса. Ниже 10 К время прироста одного звена составляло сотую долю секунды, что на много порядков превышало расчетную величину. Таким образом, оказалось, что вместо полного замораживания реакционной способности при самых низких температурах скорость экзотермической химической реакции стремится к некоторому измеримому предельному значению.

Явление низкотемпературного предела скорости химических реакций имеет квантовое (туннельное) происхождение. Проводится комплексное изучение роли квантовых (туннельных) эффектов в элементарных стадиях низкотемпературных реакций с туннельным переносом электронов, атомов и молекулярных групп. Для количественного описания туннельных и термоактивированных реакций в твердой фазе развиты новые варианты математического аппарата полихромной кинетики.

Работы по химии низких температур приобретают все большее значение. Изучен широкий круг химических реакций (галогенирование, гидрогалогенирование олефинов), которые осуществляются с большими скоростями при температурах ~ 77 К. Исследованы кинетика и механизм гидрогалогенирования олефинов в неполярных средах при низких температурах. Для реакций присоединения бромистого водорода обнаружено явление инверсии селективности неинициированного гидробромирования, заключающееся в том, что в зависимости от соотношения реагентов реакция может быть количественно проведена либо по правилу Марковникова, либо против этого правила.

Установлена возможность протекания каталитического гидрохлорирования олефинов с высокими скоростями и 100%-ным выходом продуктов при температурах до 140 К. Показано, что низкотемпературные твердофазные реакции атомарного магния с органическими хлорпроизводными сильно ускоряются в точках фазовых переходов. Методом ЭПР впервые доказано образование в этих реакциях парамагнитных частиц, в том числе алкильных радикалов (Г. Б. Сергеев).

Для реакций хлорирования углеводородов, гидробромирования олефинов и полимеризации в стеклообразных и поликристаллических системах обнаружено своеобразное явление механохимического взрыва. Установлено, что локальное хрупкое разрушение твердых облученных образцов при 4,2—77 К приводит к вспышке химического превращения, быстро охватывающего весь образец (И. М. Баркалов).

Изучена роль различного рода дефектов кристаллической решетки в процессах, протекающих в твердых телах и на их поверхностях (Г. Б. Манелис, А. В. Раевский и С. З. Рогинский).

Исследования в области химии твердого тела проводятся В. В. Болдыревым. Изучены зависимость физико-химических свойств твердых веществ и их реакционной способности от особенностей их реальной структуры; процессы переносов в твердой фазе, связанные с химическими превращениями, а также фазовые превращения, сопровождающиеся химическими реакциями в твердом веществе.

Исследованы причины локализации и автолокализации процессов, что открывает возможности осуществления направленного регулирования протекания топохимических реакций не только во времени, но и в пространстве.

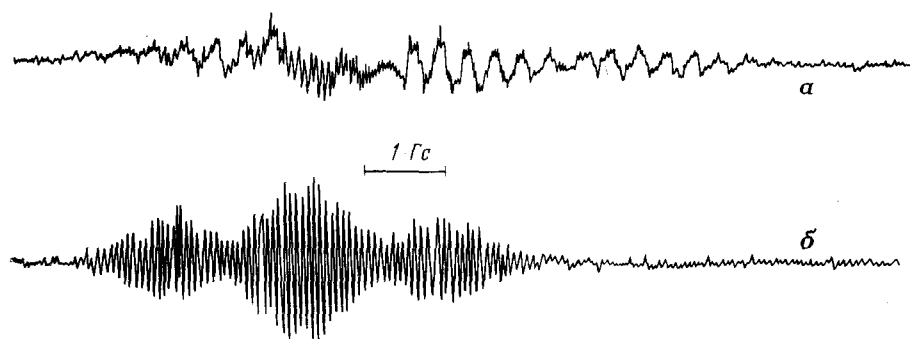


Рис. 10. Спектр ЭПР стабильного 2,5-ди-трет-бутил-пара-бензосемихинонного радикала (вторая производная сигнала поглощения), полученный с помощью обычной (а) и основанной на параметрическом детектировании переходов между нестационарными спиновыми состояниями парамагнитных центров (б) ЭПР-спектроскопии

Развиваются исследования кинетики и механизма реакций, инициированных в различных твердых органических и неорганических материалах путем приложения механических напряжений (П. Ю. Бутягин).

Рассмотрены теоретические аспекты трибохимического разрушения твердых тел. Установлена зависимость повышения химической активности твердого тела в результате механического воздействия от накопления дефектов в его кристаллической решетке.

Для химических реакций в твердом теле разработан ряд новых моделей элементарных и макрохимических процессов, позволяющих объяснять экспериментально наблюдаемые явления и предсказывать новые эффекты.

Многие исследователи использовали ЭПР для изучения кинетики реакций радикалов в твердых средах. Обнаружены новые явления, такие как повышение реакционной способности радикалов при температурах фазовых переходов твердых матриц и эстафетная передача свободной валентности.

Созданы высокочувствительные варианты техники ЭПР, позволяющие получать новую информацию о реакциях и парамагнитных частицах в конденсированной фазе. Так, разработан вариант ЭПР-спектроскопии, основанный на параметрическом детектировании переходов между нестационарными спиновыми состояниями парамагнитных центров. Этим методом удается выделить сигналы отдельных радикалов из сложного спектра ЭПР (рис. 10) (Л. А. Блюменфельд).

Предложены методы «двухспиновой зонды» и «ориентированного спинового зонда» для изучения сверхмедленных молекулярных движений в твердой фазе (Я. С. Лебедев).

5. Тепловой взрыв, горение, детонация

Одной из важнейших областей химической физики является учение о горении и взрыве, получившее в трудах советских ученых всестороннее теоретическое и экспериментальное развитие.

Теория теплового взрыва в экзотермических реакциях была сформулирована Н. Н. Семёновым практически одновременно с теорией цепного воспламенения. Основой теории является представление о нарушении теплового равновесия в системе, превышении поступления тепла над теплоотводом, что приводит к прогрессирующему росту скорости реакции вплоть до взрыва. В работах Я. Б. Зельдовича, Д. А. Франк-Каменецкого, О. М. Тодеса теория теплового взрыва, главным образом в количественном аспекте, получила дальнейшее развитие; были проанализированы специфические особенности процесса, вызываемые сложным механизмом химических реакций и особенностями теплообмена. Позже А. Г. Мержанов разрабатывал теорию теплового взрыва применительно к процессам в конденсированной фазе, изучал квазистационарные и нестационарные режимы различных типов и условий теплообмена.

Я. Б. Зельдовичем создана тепловая теория распространения пламени в газах, согласно которой химические реакции, определяющие скорость суммарного процесса, протекают в узкой зоне вблизи максимальной температуры. Получены основные закономерности горения, найдена зависимость скорости горения от давления и начальной температуры. Подробно исследованы устойчивость процесса, единственность решений, создан необходимый математический аппарат.

При исследовании горения летучих взрывчатых веществ (А. Ф. Беляев) было показано, что вначале происходит испарение взрывчатого вещества за счет поступления тепла из зоны пламени, а основные превращения происходят в газовой фазе; следовательно, основные закономерности горения летучих взрывчатых веществ аналогичны горению газов.

Подробно исследовано горение порохов. Установлено (Б. П. Жуков, П. Ф. Похил), что в этом случае стадиями, определяющими скорость и основные закономерности горения, являются химические реакции, протекающие в жидковязком слое конденсированной фазы на поверхности горящего пороха. Обнаружен стадийный характер горения.

Изучен сложный механизм горения конденсированных систем и на этой основе развита количественная теория горения конденсированных систем (Г. Б. Манелис, А. Г. Мержанов). Выяснена регулирующая роль процессов диспергирования, испарения (сублимации), характер стадийности химических реакций горения при определяющей роли реакций в конденсированной фазе.

Создана тепловая теория зажигания, исследованы нестационарные явления при горении (различного рода неустойчивость, воспламенение, потухание и т. п.).

Начиная с работ В. Н. Кондратьева (реакции в пламенах) и С. З. Рогинского (разложение взрывчатых веществ), интенсивно исследуются кинетика и механизм химических реакций, протекающих при горении. Подробно исследована термодинамика продуктов горения (Л. В. Гурвич), исследованы количественные закономерности химических реакций различных классов веществ при высоких температурах (Р. И. Солоухин, Г. Б. Манелис, А. А. Борисов), термическое разложение взрывчатых веществ, установлен детальный механизм реакции, определена связь между скоростью реакции и строением взрывчатого вещества (Ф. И. Дубовицкий, Г. Б. Манелис).

Интенсивно развиваются исследования элементарных химических реакций, процессов передачи энергии, неравновесных химических реакций в процессах горения и взрыва, в сверхзвуковых потоках реагирующих газов. Созданы методы расчета и современные методы диагностики быстрых неравновесных процессов.

Исследован механизм горения и создана теория воспламенения и горения капель жидкости и частиц металлов, а также их совокупности (Г. А. Варшавский, О. И. Лейпунский, А. Г. Мержанов, Л. Н. Стесник, Б. И. Хайкин).

Изучен процесс горения легкого топлива в двигателях. Установлена высокая химическая активность продуктов неполного сгорания горючей смеси. На этой основе предложен новый способ организации процессов горения — форкамерно-факельное зажигание (А. С. Соколик, А. Н. Воинов). Этот принцип нашел применение как в двигателях внутреннего сгорания, так и в печах и других установках различного рода (Л. А. Гуссак).

Результаты исследования в области горения получили большое значение для развития техники безопасности. Разработаны методы регулирования процесса горения применительно к проблемам пожаро- и взрывобезопасности. Найдены условия обеспечения взрывобезопасности при транспортировке ацетилена в трубопроводах, плавке титана в электродуговых печах. На основе современной теории теплового взрыва разработаны инженерные методы расчета различных технологических процессов в химической и родственных отраслях промышленности, исключаящих тепловое самовоспламенение.

Изучается проблема развития и тушения пожаров. Создана физико-математическая модель динамики развития крупномасштабных лесных и городских пожаров. Исследован механизм гашения газового пламени в условиях сложного теплообмена. Для решения технических задач огнезащиты разработан новый тип огнепреградителя.

Проведены теоретические исследования и изучена динамика крупномасштабных вихревых движений в атмосфере, обусловленных выбросами продуктов горения при больших пожарах и извержениях вулканов (Ю. А. Гостинцев). На этой основе создана физико-математическая модель глобальных вихревых движений атмосферы планет-гигантов — Юпитера и Сатурна.

Одним из важнейших направлений исследований взрывных процессов является изучение детонации. В работах Я. Б. Зельдовича и А. С. Компанейца развита общая теория детонации. Ю. Б. Харитоном сформулирован принцип равенства продолжительности химической реакции и разлета продуктов, определяющий пределы распространения устойчивой детонации и получивший широкую известность. Открыто и исследовано явление неустойчивости плоского фронта детонации в газах (К. И. Шелкин, Я. К. Трошин) и в жидких взрывчатых веществах (А. Н. Дремин). Исследовано строение, механизм образования и распространения ударных волн в различных средах, их механическое действие, зависимость максимального давления в волне от веса, заряда и места взрыва (М. А. Садовский).

Вскрыт механизм взрыва взрывчатого вещества при механических воздействиях. В основе явления лежит образование «горячих точек» при пластической деформации взрывчатого вещества при ударе, сжатии пузырьков газовых включений и т. д. с последующим тепловым воспламенением в очагах и распространением процесса на основную массу вещества (К. К. Андреев, В. К. Боболев).

Исследованы закономерности и условия перехода горения в детонацию, найдены методы воздействия на системы, затрудняющие переход к взрывным режимам.

В последние годы процессы и методы химии горения и взрыва начинают находить широкое применение в новых областях.

Открыты основные закономерности образования искусственных алмазов (О. И. Лейпунский).

Разработаны методы и устройства пламенного бурения, получили практическое применение тепловые методы воздействия на нефтяные пласты, в частности метод внутрислоевого горения с целью интенсификации добычи нефти (А. В. Талантов).

Создан принципиально новый, прогрессивный технологический метод получения соединений в волне горения — метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Этим методом получены соединения металлов с азотом, водородом, бором, кремнием, углеродом. Полученные материалы обладают высокой жаропрочностью, химиче-

ской стойкостью и большой твердостью при высоких температурах (А. Г. Мержанов); они используются в производстве абразивов, твердых сплавов, износостойких покрытий.

На основе широких исследований процессов, происходящих в ударных волнах, разработаны ударно-волновые промышленные методы синтеза «чернобора» — модификации нитрида бора, используемой в промышленности для изготовления уникальных режущих инструментов, а также ударно-волновой метод получения алмазов (А. Н. Дремин).

6. Катализ

Гомогенный катализ. Начало исследованиям в области механизма гомогенного катализа в нашей стране было положено трудами Е. И. Шпитальского, который одним из первых предложил и обосновал важность образования в каталитической системе промежуточных комплексов с регулирующими веществами разного состава и строения, обладающих различной активностью.

Представления Е. И. Шпитальского в последующие годы получили многочисленные экспериментальные доказательства на примере большого числа гомогенных каталитических процессов.

Для изучения состава, геометрического и электронного строения нестабильных промежуточных комплексов сейчас широко используются физико-химические методы — УФ-, ЭПР- и ЯМР-спектроскопия и др.

Роль циклических четырех- и шестичленных промежуточных донорно-акцепторных комплексов исходных веществ с катализатором была показана в работах Е. А. Шилова и Я. К. Сыркина.

Детальное исследование кинетики и механизма селективного окисления олефинов солями палладия позволило количественно охарактеризовать элементарные стадии этого каталитического процесса, выяснить роль промежуточных σ - и π -комплексов, и привело к созданию теоретических основ металлокомплексного катализа.

Была открыта группа реакций селективного окисления олефинов солями палладия в ценные кислородсодержащие соединения. Производство винилацетата из этилена и уксусной кислоты по этому методу получило широкое применение во многих странах (Я. К. Сыркин, И. И. Моисеев).

В результате большого числа исследований сформулированы общие принципы действия активных гомогенных металлокомплексных катализаторов: их способность к образованию комплексов с реагентами, ослабление разрываемых связей, разрешенность по симметрии, возможность многоэлектронных процессов. Последнее свойство осуществляется в многоядерных комплексах и необходимо для многих окислительно-восстановительных каталитических реакций. Лиганды во внутренней и внешней сферах металлокомплекса регулируют его активность и селективность, изменяя стереохимию каталитического акта, заряд центрального атома металла и условия электронного переноса. Эти общие принципы металлокомплексного катализа наиболее детально рассмотрены на примере каталитических реакций окисления, полимеризации, олигомеризации и гидрирования.

Широко разрабатывается теория действия гомогенных катализаторов в реакциях жидкофазного окисления. Обоснованы представления об участии катализаторов во всех стадиях цепного процесса окисления.

Теоретически и экспериментально доказано образование промежуточных комплексов катализаторов с кислородом, пероксирадикалами и гидроперекисями в реакциях жидкофазного окисления углеводородов и показана их роль в суммарном процессе каталитического окисления.

Открыто и изучено явление двойственной функции катализатора в процессе, а именно переход из области положительного катализа при малых концентрациях катализатора в область «отрицательного катализа» (ингибирования) по мере роста концентрации соединения металла. Это положило начало развитию новой области металлокомплексного

ингибирования. Развиваются представления о том, что максимальная селективность окисления может быть достигнута при протекании процесса в координационной сфере металла, без выхода свободных радикалов в объем. По такому механизму, по-видимому, может развиваться каталитическое окисление некоторых органических соединений в щелочных средах.

Катализ смесями соединений металлов переменной и постоянной валентности в реакциях жидкофазного окисления алкилароматических и нафтеновых углеводородов изучают Н. И. Мицкевич и В. А. Проскуряков. Установлено, что соединения постоянной валентности способны в ряде случаев активировать каталитическую систему за счет образования комплексов с соединениями металлов переменной валентности.

Предложены низкотемпературные сопряженные окислительные системы с участием металлокомплексов, позволившие получить значительную селективность окисления циклогексана и н. парафинов в спирты при малых конверсиях (А. Е. Шилов).

Использование принципа сопряжения в одной каталитической системе окислительного экзергонического превращения с неокислительным эндэргоническим процессом позволяет осуществлять термодинамически выгодные реакции (И. И. Моисеев). Например, реакцию дегидратации карбоновой кислоты в ангидрид при низких температурах можно проводить сопряженно с окислением окиси углерода, этилена и др.

При изучении каталитического окисления аскорбиновой кислоты в присутствии солей меди (А. П. Пурмаль), а также геометрической и позиционной изомеризации олефинов, катализируемой солями палладия, был обнаружен новый тип цепных процессов, в которых роль носителей цепи выполняют не свободные радикалы, а соединения металлов в необычной степени окисления.

При изучении кислотного катализа, в частности катализа кислотами Льюиса, Н. М. Чирков сделал вывод об образовании промежуточных комплексов олефинов с H^+ .

Установлены основные закономерности нуклеофильного катализа в апротонных средах. На примере реакции ацильного переноса показано, что в неводных средах важную роль в процессе играет образование ионных пар, обладающих высокой реакционной способностью, которая в значительной мере определяется природой аниона, входящего в состав ионной пары (Л. М. Литвиненко).

Важное значение имеет открытие реакции каталитической фиксации азота в мягких условиях (М. Е. Вольпин, А. Е. Шилов): например, при взаимодействии азота с титанорганическими соединениями образуются амины. Этим путем могут быть получены анилин, толуидины и другие ароматические амины.

Найдены гомогенные системы на основе комплексов ванадий (II) — полифенол, восстанавливающие молекулярный азот до аммиака в водных средах (А. Е. Шилов). Построена опытная установка для синтеза гидразина по реакции азота с гидроокисью ванадия.

Новые катализаторы селективного хлорирования алканов молекулярным хлором, CCl_4 в жидкой фазе предложены в работах М. Л. Хидекея. Найдено, что ряд галогенсодержащих соединений железа, включающих ионы металла в разных степенях окисления, например *гексакис-(ацетонитрил)-Fe(II)-бис-(тетрахлорферрат)* $[Fe(II)(CH_3CN)_6] \cdot [Fe(III)Cl_4]_2$, а также другие комплексы железа, содержащие в качестве нейтрального лиганда диметилформамид или диметилсульфоксид, проявляют высокую каталитическую активность в процессах хлорирования и позволяют получать различные хлоралканы с высокой селективностью. Особенность действия этих катализаторов заключается в том, что взаимодействие реагентов осуществляется через промежуточную стадию образования свободных радикалов, стабилизированных в сфере катализатора.

Разработан оригинальный способ получения различных ароматических аминов методом жидкофазного гидрирования нитросоединений.

Этот способ использован для производства исходных продуктов при получении высокоэффективных гербицидов (М. Л. Хидекель, А. А. Брикенштейн).

Ведутся исследования, связанные с созданием металлокомплексных катализаторов, близких по своей эффективности и селективности к ферментативным системам. Показана возможность осуществления реакции сопряженных диенов с SO_2 и NH_3 с получением линейных и циклических сульфонов и первичных, вторичных и третичных аминов в присутствии фосфиновых комплексов палладия.

Б. А. Долгопоском завершен цикл исследований по синтезу и изучению металлоорганических соединений переходных металлов (Ni^{2+} , Cu^{3+} , Cu^{2+} , Ti^{4+} , Ti^{3+} , Mo^{4+} , W^{4+} , V^{3+} и др.), используемых в качестве катализаторов для стереоспецифической полимеризации диенов. Выяснены механизм стереорегулирования и природа активных центров с различной избирательностью действия.

Установлено, что реакция раскрытия цикла олефинов и метатезиса олефинов представляет собой новый тип цепного процесса с длиной цепи 10^5 — 10^6 звеньев, инициируемого карбеновыми комплексами переходных металлов. Этому процессу свойственны закономерности, характерные для цепных реакций; в частности, он может быть заторможен при переходе к более стабильным карбеновым комплексам. В качестве ингибиторов процесса могут быть использованы также малые количества соединений типа $\text{CH}_2=\text{CHY}$, где $\text{Y}=\text{OR}$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ и др.

Предложены новые методы каталитического синтеза макроциклических полиенов, напряженных высокоплотных полициклических углеводородов, а также линейных полиеновых спиртов, аминов, кремнийорганических соединений с использованием гомогенных катализаторов на основе комплексов переходных металлов.

В последние годы значительное внимание уделяется изучению роли многоядерных (кластерных) соединений в катализе и использованию кластеров в качестве катализаторов (А. П. Пурмаль, А. Е. Шилов, О. Н. Темкин, И. И. Моисеев). Показано, что при гидрировании олефинов высокую каталитическую активность проявляют фосфеновый комплекс палладия, содержащий пять атомов Pd, вида $(\text{PhP})_2\text{Pd}_5$, а также фенантролиновый комплекс палладия, содержащий десять атомов Pd, вида $[\text{Pd}_{10}(\text{Phen})_4(\text{O}_2)_3](\text{OAc})_3$. Найден оригинальный механизм катализа кластерами: в отличие от гетерогенных каталитических реакций гидрирования, на первой стадии катализа кластерами во всех исследуемых случаях образуется не гидридный комплекс палладия, а комплекс кластера с субстратом, реагирующий далее с водородом (И. И. Моисеев, А. С. Беренблум).

Новым направлением в изучении металлокомплексного катализа является создание гетерогенизированных (иммобилизованных) металлокомплексных катализаторов. Такие катализаторы соединяют в себе преимущества традиционных гомогенных и гетерогенных катализаторов. В качестве носителей для металлокомплексов могут применяться как неорганические соединения, так и полимеры. В случае полимеров использование специфики макромолекул при закреплении металлокомплексов обеспечивает большую степень структурного соответствия и согласованную подстройку матрицы и субстрата, что приводит к увеличению эффективности катализа. Закрепление комплексов на поверхности носителей позволяет регулировать свойства катализатора за счет изменения степени распределения катализатора на носителе, стабилизации необычных валентных форм металлов, изменения пространственной конфигурации металлов.

Разработаны различные методы иммобилизации металлокомплексов (Г. В. Лисичкин, А. Д. Помогайло).

Иммобилизованные металлокомплексы $\text{VO}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$ или $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ на различных полимерных носителях позволяют повысить активность и стабильность катализатора в процессах

полимеризации этилена, диенов, ацетиленовых мономеров (Ф. С. Дьячковский).

Закрепление комплексов на металлоокисных носителях в некоторых случаях может приводить к инверсии их стереоспецифичности в процессах полимеризации (Б. А. Долгоплюск).

Созданы новые гелеобразные катализаторы, представляющие собой комплексы металлов, иммобилизованные в мозаичном полимерном геле и катализирующие химические превращения непредельных углеводов (В. А. Кабанов). Активность таких систем значительно превышает активность катализаторов типа Циглера — Натта. Катализаторы отличаются высокой термостабильностью.

Изучается строение и физико-химические свойства комплексов парамагнитных металлов с различными комплексообразующими полимерами (поливинилпиридинами, полиэтиленамином, полиакриловой кислотой). Такие комплексы, иммобилизованные на сетчатых полимерах, используются в качестве полугетерогенных катализаторов, а также для избирательной сорбции некоторых металлокомплексов и ионов (В. А. Кабанов, К. И. Замараев).

Созданы оригинальные полимерные катализаторы на основе полифениленов и низковалентных соединений металлов VIII группы. Эти катализаторы обладают высокой селективностью в реакциях гидрирования, гидроксирования олефинов и диенов.

Своеобразные гетерогенизированные металлокомплексные катализаторы получены на основе комплексов графита с переходными металлами. Найдено, что такие сложные соединения графита обладают высокой активностью в дегидрировании спиртов, гидрировании олефинов, ацетиленов и окиси углерода, в синтезе аммиака и других реакциях. Они эффективно катализируют превращение графитов в алмаз (М. Е. Вольпин).

Ферментативный катализ. Изучению строения ферментов, а также кинетики и механизма действия ферментативных систем уделяется большое внимание. Важную роль в этой области сыграли работы Л. А. Николаева по изучению каталазных, пероксидазных и оксидазных свойств сравнительно простых по структуре катализаторов. Выдвинутое А. Е. Шиловым и А. П. Пурмалем положение о двух- и многоэлектронных процессах в координационной сфере металлов оказалось весьма полезным для объяснения факта существенного снижения энергии активации реакции в случае ферментативных процессов, идущих по механизму молекулярного катализа. Применение различных физико-химических методов позволило построить модель системы активных центров фермента нитрогеназы, действующей как своеобразное «переключающее устройство» от одно- до четырехэлектронного механизма фиксации азота (Г. И. Лихтенштейн).

Рассмотрены химические механизмы биологической фиксации азота нитрогеназой и гидроксирования с участием цитохрома Р-450. Найдены новые гидроокисные системы, эффективно восстанавливающие азот в аммиак, гидразин и азоторганические соединения. Изучено восстановление двуокиси углерода до формальдегида амальгамой алюминия в присутствии ионов титана (III). Выдвинуты предположения о принципах конструирования катализаторов для этих превращений.

Выполнены исследования, в которых установлена определяющая роль конформационно-неравновесных состояний белковых макромолекул в процессах ферментативного катализа (Л. А. Блюменфельд).

Исследования принципов действия нуклеофильного активного центра фермента химотрипсина позволили обосновать новый механизм ускорения (на несколько порядков) реакций ацилирования мицеллами поверхностно-активных веществ за счет солюбилизационного концентрирования — так называемый мицеллярный катализ. Предложена кинетическая теория мицеллярного катализа (И. В. Березин, К. Мартинек).

Еще одно новое направление в моделировании процессов ферментативного катализа — это применение металлокомплексных катализато-

ров для регулирования биохимических процессов (М. Е. Вольпин). Созданы синтетические катализаторы, способные функционировать в живой клетке, осуществляя направленное изменение ее метаболизма. Найдены (на основе соединений кобальта) катализаторы окисления кислородом основных компонентов дыхательной цепи (никотинадениндинуклеотида НАД-Н, кофермента-Q, цитохрома С), способные проводить процесс в физиологических условиях (водные растворы, нейтральные значения pH). При этом катализатор селективно «снимает» электроны на уровне кофермента-Q, передавая их на кислород в обход ферментативной цепи. Скорость каталитического процесса соизмерима со скоростью ферментативной реакции.

Обнаружено также каталитическое действие металлокомплексов на процесс фотосинтеза. Источником электронов в этом случае является молекула бактериофила, возбужденная светом. С помощью некоторых комплексных катализаторов удалось ускорить процесс транспорта электронов, инициированный светом, и увеличить выход энергии при фотосинтезе.

Представления о роли четырехэлектронных процессов при образовании кислорода в растительном синтезе развиваются А. Е. Шиловым. Разработана простейшая модель действия марганца в фотосинтетических системах, включающая образование биядерных комплексов $Mn(IV)Mn(VII)$.

Б. П. Белоусовым и А. М. Жаботинским открыты колебательные химические процессы, основанные на окислении малоновой или других двухосновных кислот ионами церия или марганца в присутствии ионов BrO_3^- ; эти процессы могут быть использованы как модели автоколебательных режимов, существующих в биологических системах. К. Б. Яцимирский обнаружил каталитическое действие микроколичеств соединений рутения в таких системах. Использование катализатора позволяет менять частоту колебания и продолжительность индукционного периода, что может рассматриваться как модель регулирования колебательных ритмов.

Обнаружено явление ускорения электронных процессов биологическими катализаторами (биоэлектрокатализ). Показано, что ферменты катализируют электрохимические реакции по механизму прямого транспорта электронов с электрода на активные центры ферментов. На этой основе осуществлены процессы электрохимической ионизации водорода с участием гидрогеназы, кислорода с участием оксидазы, перекиси водорода с участием пероксидазы на химических инертных углеродных поверхностях. На основе представлений о туннелировании электронов на большие расстояния через непроводящие слои (монослои липидов толщиной до 25 Å) разработана теория биоэлектрокатализа (И. В. Березин, С. Д. Варфоломеев).

Рассмотрен механизм функционирования ферментов на поверхности. Развиваются теоретические и экспериментальные основы адсорбционной иммобилизации ферментов (О. М. Полторак).

Новое направление в катализе — катализ иммобилизованными ферментами — получил широкое развитие в работах И. В. Березина. Был предложен принцип стабилизации ферментов путем включения их в полимерные гели; при этом эффективная константа скорости термической инактивации ферментов уменьшается на много порядков. Последнее дает возможность использовать ферменты в реакторах и проводить химические реакции в непрерывном режиме. Предложено и изучено большое число носителей для иммобилизации ферментов — природных соединений, синтетических органических полимеров, неорганических сорбентов.

Применение иммобилизованных биокатализаторов позволяет решить ряд важных задач в области тонкого органического синтеза, например при создании новых антибиотиков, синтезе незаменимых и модифицированных аминокислот и др. Разработаны системы для механического и светового инициирования ферментативных процессов на носителях, в

том числе процессов с автоактивацией ферментов, что дает возможность многократно усиливать слабые первичные сигналы. На иммобилизованных ферментах создан светочувствительный материал, пригодный для фотографических целей (Н. Ф. Казанская).

Модификация ферментов биологически совместимыми полимерами наряду с повышением термостабильности ферментов снижает их антигенные свойства, что открывает пути для применения ферментов в качестве лекарственных средств. Был создан ряд препаратов медицинского назначения, из которых наиболее эффективным оказалась «стрептодеказа» — иммобилизованная стрептокиназа (фермент, разрушающий тромбы) (Е. И. Чазов, И. В. Березин, В. Н. Смирнов, К. Мартинек и В. П. Торчилин).

Иммуноферментативный анализ дает возможность обнаруживать сверхмалые концентрации физиологически активных соединений (до 10^{-16} М) и используется в других аналитических работах (А. М. Егоров, Н. Н. Угарова).

Гетерогенный катализ. Гетерогенно-каталитические реакции лежат в основе большинства современных промышленных химических и нефтехимических процессов и в первую очередь таких многотоннажных процессов, как крекинг и риформинг, получение продуктов и полупродуктов тяжелого органического синтеза путем окисления, дегидрирования, дегидратации, изомеризации, алкилирования и дезалкилирования и др.

Интенсивное исследование каталитических процессов, начатое в нашей стране после 1917 г. опиралось на деятельность крупных ученых-химиков — В. Н. Ипатьева, Л. В. Писаржевского, Н. Д. Зелинского, С. В. Лебедева, Б. А. Казанского.

Важнейшим этапом, положившим начало каталитической химии углеводородов, явились работы Н. Д. Зелинского и его школы. Открытие дегидрогенизационного катализа, необратимого катализа, ряда реакций гидрогенизации, изомеризации, димеризации, полимеризации, гидрогенолиза и др. привело к тому, что начиная с 30-х годов каталитический синтез занял ведущее место в органической химии (Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ).

В дальнейших работах были предприняты поиски общего подхода к исследованиям механизма каталитических реакций и создан ряд теорий гетерогенного катализа.

Мультиплетная теория А. А. Баландина, основанная на принципах геометрического и энергетического соответствия при взаимодействии реагентов с катализатором, определила направление многих работ в области каталитического синтеза.

Л. В. Писаржевским была создана электронная теория катализа. Ему принадлежит идея об участии электронов катализатора в катализе и о связи электронных свойств твердых тел с каталитическими.

В дальнейшем С. З. Рогинский и Ф. Ф. Волькенштейн разработали электронную теорию катализа на полупроводниках. Совместно с О. В. Крыловым ими были открыты новые типы окислительно-восстановительных катализаторов.

С. З. Рогинский предложил новую классификацию катализаторов, связывающую их активность с характером взаимодействия катализатора с субстратом. Катализаторы были им отнесены к двум классам — проводники электрического тока (металлы и полупроводники) и непроводящие тела (ионные кристаллы, гели). Справедливость такой классификации была проверена на многих процессах окисления (С. Ю. Елович, Л. Я. Марголис, Г. М. Жаброва).

Н. И. Кобозев предложил теорию «активных ансамблей», согласно которой активные центры катализатора группируются на определенных участках поверхности носителя, и развил математический аппарат этой теории.

Гипотеза о важной роли в гетерогенном катализе адсорбированных свободных радикалов и о возможности протекания каталитических ре-

акций по цепному механизму была выдвинута Н. Н. Семеновым, В. В. Воеводским и Ф. Ф. Волькенштейном.

В. Б. Казанский изучил методом ЭПР структуру и химические свойства адсорбированных радикалов и установил их роль в ряде каталитических процессов.

Важное значение имели исследования по топахимии катализаторов, влиянию фазового состава, дисперсности и деформаций кристаллической решетки на свойства катализаторов (А. М. Рубинштейн, О. М. Полтораки, А. Я. Розовский).

П. А. Ребиндером и Е. Д. Шукиным на основе представлений физико-химической механики были разработаны принципы регулирования и управления механической прочностью катализаторов.

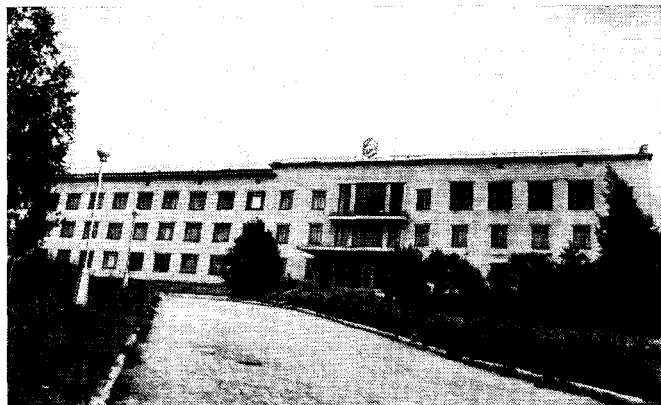


Рис. 11. Институт катализа Сибирского отделения АН СССР

Изучались кинетика и механизм гетерогенно-каталитических реакций (Г. К. Боресков, М. И. Темкин, С. Л. Киперман, В. А. Ройтер, Я. Б. Гороховатский, А. И. Гельбштейн, Г. И. Голодец).

М. И. Темкин разработал теорию кинетики реакций на неоднородных поверхностях, теоретические основы промышленного синтеза аммиака и других каталитических процессов.

В исследованиях механизма гетерогенных химических реакций эффективными оказались кинетические изотопные методы (С. З. Рогинский, М. Б. Нейман).

Значительный вклад в развитие теории и практики катализа внес Г. К. Боресков. Им сформулирован принцип постоянства удельной каталитической активности при неизменности химического состава катализатора, подтвержденный для большого числа металлических и окисных катализаторов. Развита представления о влиянии реакционной смеси на состав и структуру поверхности и ее каталитические свойства, а следовательно, на кинетику гетерогенно-каталитических реакций. Исследованы научные основы приготовления катализаторов, предложены принципы создания пористых структур катализаторов, разработаны и внедрены в промышленность новые высокоэффективные катализаторы для многих процессов (В. А. Дзисько, Р. А. Буянов, В. В. Поповский, Ю. И. Ермаков, Б. И. Попов, К. Г. Ионе).

Развита методы математического моделирования и автоматизации каталитических процессов, направленные на сокращение сроков лабораторных испытаний (М. Г. Слинько).

Школа казахских химиков, созданная Д. В. Сокольским, проводит широкие исследования гидрирования непредельных соединений в жидкой фазе (Г. Д. Закумбасва). Используются электрохимические методы изучения катализаторов и механизма каталитических реакций, разработанные А. Н. Фрумкиным и сотрудниками.

Под руководством Д. В. Сокольского разработаны новые типы катализаторов селективного гидрирования непредельных углеводородов,

нашедших применение в промышленности для гидрирования витаминов, душистых веществ, очистки этиленовых углеводородов от ацетиленовых. Проводятся исследования в области защиты воздушного бассейна от загрязнений вредными веществами.

Б. В. Ерофеев разрабатывает лигандно-полевую теорию катализа.

Для развития ряда отраслей нефтехимической и химической промышленности весьма эффективным оказалось использование цеолитных катализаторов, которое способствовало увеличению мощности промышленных установок без расширения производственных площадей, созданию аппаратов высокой единичной мощности.

Большой вклад в разработку теории и практики катализа на цеолитах внесли работы Х. М. Миначева. Созданы новые полифункциональные каталитические системы на основе синтетических цеолитов. Проводится изучение каталитических и физико-химических свойств цеолитов (А. А. Слинкин, А. М. Рубинштейн).

К. В. Топчиева исследует кинетику и механизм ряда гетерогенно-каталитических реакций на цеолитах и цеолитсодержащих катализаторах — например, крекинг углеводородов, превращение спиртов, изомеризацию. Развиваются работы по синтезу и исследованию физико-химических свойств и активности комплексов переходных металлов, закрепленных на цеолитной подложке. Катализаторы на основе природных цеолитов изучаются Г. В. Цицишвили, Х. И. Арешидзе. Проводится синтез катализаторов на основе цеолитов для получения углеводородного сырья и синтетического жидкого топлива из угля, окислов углерода и водорода. На сверхвысококремнеземных цеолитах нового типа олефины C_3-C_4 и олефинсодержащие промышленные газы нефтепереработки дают смесь алифатических углеводородов состава C_6-C_8 , представляющую собой бензин с высокими октановыми характеристиками (Е. Д. Радченко).

Разработаны научные основы каталитического алкилирования на цеолитных катализаторах (В. С. Гутыря).

Ю. Г. Маamedaлиев и М. Ф. Нагиев выполнили основополагающие исследования в области изучения нефтехимических процессов. Разработаны новые высокоэффективные и селективные катализаторы для производства ароматических нитрилов окислительным аммонолизом углеводородов: бензонитрила, фталонитрила, терефталонитрила, хлорбензонитрилов (Р. Г. Ризаев, Т. Н. Шахтахтинский).

В развитие физико-химических исследований катализа и подготовку научных кадров большой вклад внесла украинская школа химиков (В. А. Ройтер, К. Б. Яцимирский, Г. И. Голодец, Г. П. Корнейчук). Успешно развиваются фундаментальные работы по каталитическому окислению, позволяющие предложить к внедрению ряд новых катализаторов и методов очистки газовых выбросов, предложена классификация окислительно-восстановительных реакций, разработана конструкция оригинальных безградиентных реакторов для изучения каталитических реакций.

Советским исследователям принадлежит заслуга в развитии физико-химических исследований гетерогенного асимметрического катализа (Е. И. Клубуновский). Ведутся работы в области синтеза гетерогенных и металлокомплексных хиральных катализаторов гидрогенизации, полимеризации, гидроксילирования, димеризации и поиск новых перспективных асимметрических реакций.

В. М. Грязнов и В. С. Смирнов развивают новое направление — катализ на мембранах. Селективность многих процессов, например изомеризации, гидрогенизации и др., на мембранах существенно превышает полученную на известных ранее катализаторах газофазных и жидкофазных реакций. Установлено явление сопряжения двух и более химических процессов на мембранах, проницаемых для веществ, которые образуются в одном и расходуются в другом процессе. Это позволило создать способ получения ненасыщенных спиртов, которые в настоящее время получают из эфирных масел. Жидкофазное гидрирование на мем-

бренных катализаторах применяется в синтезе фармацевтических препаратов.

Значительное развитие в последние годы получило приложение методов квантовой химии к решению проблем катализа (В. Б. Казанский, Г. М. Жидомиров).

В гетерогенном катализе широко используются физические методы исследований (Х. М. Миначев, В. Б. Казанский, Г. В. Антошин, К. И. Замараев). Применяются спектроскопические методы: ЭПР, ЯМР, оптическая, мессбауэровская, рентгеновская, фотоэлектронная, ИК-, Оже-, масс-спектропия. Многообещающие перспективы связаны с внедрением новых физических методов, таких как EXAFS, ЯМР в сочетании с вращением под магическим углом. Полученная с использованием этих методов информация позволяет приблизиться к атомно-молекулярному описанию акта катализа и поднимает на более высокий уровень теоретические основы катализа в целом.

За последние годы выполнено большое число работ по созданию новых высокоэффективных катализаторов для важнейших химических процессов.

Развиты новые методы димеризации и олигомеризации этилена в присутствии металлокомплексных катализаторов, способы получения α -бутилена высокой степени чистоты и высших линейных α -олефинов (Ф. С. Дьячковский).

Установлен новый механизм каталитического синтеза метанола из окиси углерода и водорода, оказавшийся полезным для интенсификации существующего процесса (А. Н. Башкиров).

Создан новый класс катализаторов на основе гидридов интерметаллических соединений переходных металлов, высокоэффективных в процессах гидрирования, гидроалкилирования, ароматизации углеводородов, гидродеазотирования азотсодержащих органических соединений, гидрирования окислов углерода и др. (В. В. Лунин).

Предложен высокоэффективный хромсодержащий катализатор дегидрирования олефинов, отличающийся повышенной механической прочностью и позволяющий получить изопрен с высокой селективностью (Г. Р. Котельников). Для получения формальдегида из метанола разработан медный фосфат-цеолитный катализатор (К. В. Топчиева, Б. В. Романовский).

Разработан новый высокоактивный феррит-кобальтовый катализатор для процессов окислительного дегидрирования олефиновых углеводородов C_4-C_8 , позволяющий повысить в несколько раз выход диеновых углеводородов при высокой селективности процесса. Предложен стадийный механизм процесса (Р. Г. Ризаев).

Ведутся работы по синтезу и испытанию активных катализаторов олигомеризации олефинов с целью получения заменителей растительного масла для лакокрасочной промышленности. Разработан и внедряется высокоэффективный процесс получения изопрена из изобутилена и формальдегида. Осуществлено диспропорционирование галогенвинилов и галогеналлилов с получением соответствующих дигалогеноолефинов на промотированном алюмо-рениевом катализаторе (А. Н. Башкиров).

Проблема «Кинетика и катализ» на протяжении уже многих лет является предметом многостороннего сотрудничества Академий наук социалистических стран.

7. Кристаллохимия

Кристаллохимия в нашей стране ведет свое начало с работ Е. С. Федорова, Г. В. Вульфа, А. Е. Ферсмана, А. В. Шубникова. Становление советской кристаллохимической школы связано прежде всего с именем Н. В. Белова.

Интенсивное развитие советской кристаллохимии началось в 30—40-е годы, главным образом, в московских научных центрах: Институте кристаллографии АН СССР (ИК) (Н. В. Белов), Институте общей и

неорганической химии АН СССР (ИОНХ) (Г. Б. Бокий, Н. В. Агеев), НИФХИ им. Л. Я. Карпова (Г. С. Жданов) и несколько позже в ИНЭОС (А. И. Китайгородский). Большое значение как в развитии научных основ, так и в подготовке квалифицированных кадров кристаллохимиков сыграли в 40—50-х годах кафедры кристаллографии, кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа Московского государственного университета (Г. Б. Бокий, Н. В. Белов, М. А. Порай-Кошиц) и Горьковского государственного университета (Н. В. Белов).

В настоящее время структурные и кристаллохимические исследования получили широкое развитие во многих других институтах Академии наук СССР, в Академиях наук союзных республик (Молдавской, Латвийской, Азербайджанской, Грузинской, Узбекской, Украинской), в университетах Ленинграда, Львова, Кисва, Калинин, в Грузинском политехническом, Ленинградском технологическом институтах.

Результаты кристаллохимических исследований позволили создать структурную основу многих современных направлений химии и решить ряд важных практических вопросов.

Научно-техническая революция в области рентгеноструктурного анализа кристаллов (на основе автоматических дифрактометров и развитых комплексов программ структурных расчетов для ЭВМ), произошедшая в 60—70-х годах, не только резко повысила темпы, надежность и точность исследований, но самым существенным образом сказалась на содержании самой кристаллохимии как научного направления. Значительно разнообразнее стали взаимосвязи кристаллохимии с препаративной, физической и квантовой химией, схема ее «внедрения» в химию значительно расширилась, стала более разнообразной и глубокой кристаллохимическая тематика, в которой наша страна была традиционно сильна (кристаллохимия интерметаллических соединений, силикатов, сульфидов, комплексных и металлорганических соединений), быстрыми темпами были заполнены некоторые серьезные пробелы в кристаллохимических исследованиях (элементоорганика, структурная органическая химия, бионеорганика и биоорганика). Возникли новые направления и аспекты кристаллохимических исследований: «энергетическая» стереохимия и кристаллохимия — расчеты устойчивости конформеров, анизотропии взаимодействия молекул и ионов в кристаллах, энергии кристаллической структуры; «динамическая» кристаллохимия — изучение атомных колебаний в кристаллической решетке; «электронная» кристаллохимия — анализ распределения электронной плотности в межъядерном пространстве при прецизионных рентгеновских и нейтронографических исследованиях.

Одно из важнейших направлений советской кристаллохимической науки — кристаллохимия силикатов и родственных минеральных и синтетических веществ — развито Н. В. Беловым и его школой. Н. В. Белову принадлежит заслуга разработки кристаллохимии силикатов с крупными катионами. Им же развита концепция о динамической роли молекулы SiO_2 в перестройке силикатных структур и выделении минеральных отложений из остывающей магмы, что по-новому освещает процессы, происходящие в земной коре. Труды Н. В. Белова и его школы являются крупным вкладом в науки о Земле — минералогию, геохимию — и имеют широкий выход в технику (вопросы схватывания цемента, композиций бетонов и т. п.).

Изучаются кислородные соединения других классов — германаты и силикаты редкоземельных элементов, фосфаты переходных и редкоземельных элементов, магниевые и кальциевые бораты, молибдаты и вольфраматы и т. д. Эти исследования вносят вклад в решение практических задач использования минерального сырья и разработки материалов для новой техники. В частности, с проблемой создания жаропрочных люминофорных, лазерных и других материалов связаны кристаллохимические исследования ортофосфатов, метафосфатов и особенно ультрафосфатов.

Развивается анализ атомного строения интерметаллических соединений и сплавов. Большой вклад в структурную интерпретацию диаграмм состояния, природы фаз постоянного и переменного состава и т. п. внесли труды учеников Н. С. Курнакова (А. В. Агеев, Е. С. Макаров). Ведутся кристаллохимические и кристаллофизические исследования интерметаллидов (Е. И. Гладышевский, П. И. Крипакевич); найдены структурные типы сотен интерметаллических соединений силицидов, боридов, алюминидов и др.; прослежена корреляция между строением и физико-химическими свойствами веществ. Разрабатываются научные основы систематики интерметаллических структур с многообразными вариациями однотипных строительных элементов — одномерных и двумерных.

Развиваются структурные исследования полупроводников, в частности сульфидов и халькогенидов. Создана кристаллохимическая систематика сульфосолей и сульфидных материалов (В. В. Бакакин, А. А. Годовиков). Открыта закономерная зависимость между морфотропными переходами и заменой полупроводниковых свойств металлическими (Г. Б. Бокий, В. Б. Лазарев и др.). Проводится работа по кристаллохимическому обоснованию направленного поиска материалов с особыми электрофизическими свойствами (Г. С. Жданов, Ю. Н. Веневцев, И. Р. Рез, Х. С. Мамедов), твердых электролитов (Л. О. Атовмян), органических полупроводников и проводников (Р. П. Шибаета).

Наиболее обширная область кристаллохимических исследований — координационные соединения. Ее основы были заложены работами Г. Б. Бокия в 40—50-х годах. Г. Б. Бокий впервые выполнил структурные исследования комплексных соединений платины и рассмотрел структурные проявления *транс*-влияния.

Большой вклад в развитие кристаллохимии и стереохимии координационных соединений внесли работы М. А. Порай-Кошица. Им были разработаны основы стереохимии комплексных соединений переходных металлов восьмой группы, а также молибдена, вольфрама и редкоземельных элементов, установлены общие закономерности стереохимии тио- и селеноцианатов, карбоксилатов и моно- и диаминных комплексонатов *d*- и *f*-переходных металлов, сформулированы принципиальные различия в структурном проявлении взаимного влияния лигандов в комплексах переходных и непереходных металлов. Большое значение имели проводившиеся М. А. Порай-Кошицем и Л. О. Атовмяном структурные исследования оксокомплексов *d*-металлов в высших состояниях окисления. Эти исследования позволили сформулировать общие правила строения комплексов с кратно-связанными лигандами и выявить структурную основу возникновения и устойчивого существования изопол- и гетерополианионов d^{10} -металлов пятой и шестой групп.

Широкое развитие за последние годы получили структурные исследования кластерных и полиядерных соединений (Ю. Т. Стручков). Важное теоретическое значение имело открытие четверной связи металл—металл в соединениях d^4 -металлов (В. Г. Кузнецов, П. А. Козьмин).

Развитие кристаллохимии внутрикомплексных соединений было начато работами Е. А. Шугам по структурам β -дикетонатов и салицилаллиминатов. Разрабатывается кристаллохимия карбоксилатов, диенов, тиосемикарбазонов и других родственных внутрикомплексных соединений меди, кобальта, иридия (Т. И. Малиновский). Изучается кристаллохимия замещенных бензоатов и тиобензоатов *d*- и *f*-металлов (Х. С. Мамедов). Проводятся кристаллохимические исследования биоконкомплексных соединений, главным образом, комплексов металлов-биоэлементов с биоактивными лигандами (Г. В. Цинцадзе, А. Е. Швелашвили). Результаты работ в этой области существенны для направленных поисков соединений с оптимальной биологической активностью.

Исследована большая серия соединений уранила с различными лигандами (Ю. Н. Михайлов). Эти исследования позволили установить закономерности в ассоциативных взаимодействиях координационных

полиэдров уранила и выявить связь между стехиометрией и структурой кристалла.

За последние годы получили развитие некоторые новые направления координационной кристаллохимии: метафосфиматов *d*- и *f*-металлов, металлокарборанов, комплексов с разветвленными полиметаллическими цепями (М. А. Порай-Кошиц, Ю. Т. Стручков).

Интенсивно развивается кристаллохимия металлоорганических, элементоорганических и органических соединений. Исследуются π -комплексы и карбонилы переходных металлов, продукты фиксации малых молекул, многие из которых оказались перспективными в катализе. Данные о пространственном размещении функциональных групп в таких комплексах позволили уточнить механизм ряда каталитических процессов и эффективно контролировать их течение.

Ведутся работы по изучению бор-, кремний-, фосфор-, мышьяк-, сурьма-, теллур-, серу-, селен- и фторсодержащих элементоорганических соединений разных классов, включая такие, как карбораны и элементаркарбораны, полиорганосилоксаны, силатраны, силациклобутаны, фосфорилированные сахара и др. Еще разнообразнее классы исследуемых органических соединений, включая фото- и термохромные соединения, оптически активные соединения класса азиридинов и изоквазолидинов, органические полупроводники и проводники, полициклические и каркасные соединения (Ю. Т. Стручков, Л. О. Атовмян, Я. Я. Блейделис, Р. П. Шибеева, Л. Г. Воронцова).

Возросло внимание, уделяемое биологически активным органическим соединениям разного типа: диазо- и фосфорорганическим, аминокислотам и их аналогам, психотропным, противоопухолевым, противотуберкулезным препаратам.

Советскому Союзу принадлежит приоритет в разработке теоретической органической кристаллохимии. Ее основы были заложены в 50-х годах А. И. Китайгородским. Современный этап исследований в этой области (А. И. Китайгородский, П. М. Зоркий) характеризуется сочетанием геометрического и энергетического подходов. Разработаны методы прямого расчета энергии межмолекулярного взаимодействия на основе эмпирического метода атом-атомных потенциалов. Изучены закономерности и условия образования органических твердых растворов и упорядоченных гетеромолекулярных соединений (А. И. Китайгородский). Развита новый подход к интерпретации органических структур — метод симметрии потенциальной функции, позволивший теоретически обосновать статистику распределения структур по федоровским группам. На этой основе создана систематика и классификация органических структур. Обнаружено явление сверхсимметрии в кристаллах молекулярных соединений (П. М. Зоркий).

8. Химия высоких энергий

Химия высоких энергий изучает кинетику и механизм химических реакций, характеризующихся высокой (сверхравновесной) концентрацией частиц (электронов, ионов, свободных радикалов, возбужденных молекул и атомов), которые имеют избыточную энергию, превышающую энергию теплового движения, а часто и энергию химических связей. К этому разделу физической химии относятся: радиационная химия, плазмохимия, фотохимия, лазерохимия. Он также включает исследования химических и физико-химических превращений в конденсированных средах под действием ударных волн, изучение реакций в молекулярных пучках и ряд разделов ядерной химии (например, химию новых атомов, в частности позитрония и мюония).

Радиационная химия. Первые радиационно-химические исследования в нашей стране были выполнены еще до Великой Октябрьской социалистической революции. Н. А. Орлов и Н. Д. Зелинский изучали процессы, происходящие в органических соединениях под действием ионизирующего излучения, и обнаружили, в частности, протекание процессов

деструкции и полимеризации. Ряд интересных результатов был получен и в 20—30-х годах. Среди них — установление сенсibilизирующего действия поверхности твердых тел на радиационно-химические процессы (Л. В. Писаржевский), измерение радиационно-химического выхода трехвалентного железа в ферросульфатной дозиметрической системе (Н. А. Шишков).

Систематические исследования в области радиационной химии в Советском Союзе начались в конце 40-х — начале 50-х годов в связи с интенсивным развитием практического использования атомной энергии. В 1946 г. А. Н. Фрумкиным, Г. В. Акимовым, П. А. Ребиндером, Н. А. Бах, С. С. Медведевым, В. Л. Карповым и М. А. Проскурным были созданы первые специальные радиационно-химические лаборатории и группы. В настоящее время работы в этой области физической химии проводятся во многих научных учреждениях и высших учебных заведениях СССР.

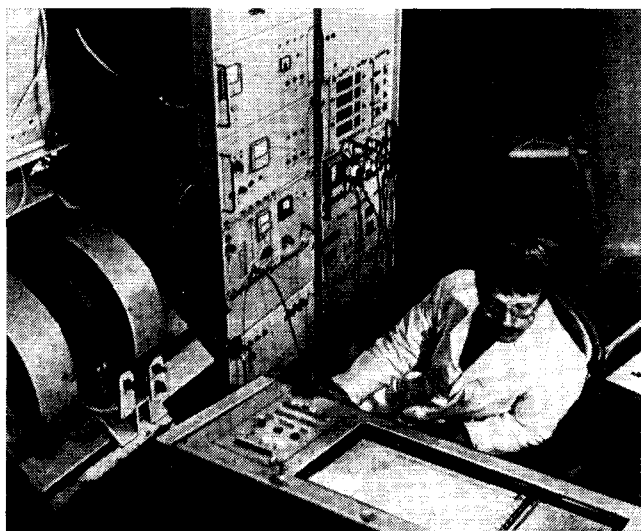


Рис. 12. Спектрометр электронного спинового эха (Институт химической кинетики и горения СО АН СССР)

Советские ученые внесли значительный вклад в каждое из направлений радиационной химии, начиная от разработки теоретических основ до создания радиационно-химической технологии. Существенные успехи достигнуты ими при изучении ионно-молекулярных реакций; передачи энергии при радиолизе; радиолиза воды, водных растворов и органических соединений; радиационного модифицирования полимеров; радиационной полимеризации; в области дозиметрии ионизирующих излучений; при разработке и внедрении новых радиационно-химических технологических процессов. Можно с полным правом констатировать, что радиационная химия в СССР находится на уровне мировых достижений радиационной химии.

Масс-спектрометрическим методом исследованы элементарные радиационно-химические процессы в газовой фазе. Изучены ионизация простых и сложных молекул электронным и фотонным ударом, образование отрицательных ионов при электронном ударе, ионизация молекул в соударениях с высоковозбужденными нейтральными атомами и молекулами. В СССР открыты ионно-молекулярные реакции в газообразных органических веществах (В. Л. Тальрозе, Е. Л. Франкевич). Важное значение для исследований в этой области имеет метод фотоэлектронной спектроскопии, созданный в нашей стране (Ф. И. Вилесов).

Детально изучены образование и свойства свободных радикалов в различных облученных твердых системах при низких температурах, в

Этих исследованиях широко использован метод ЭПР. Методом спинового эха определено пространственное распределение свободных радикалов и установлена структура ловушек захваченных электронов в ряде облученных систем (Ю. Д. Цветков). В последние годы для исследования короткоживущих частиц в твердых телах стал с успехом применяться метод импульсного радиолиза. На рис. 13 приведены спектры поглощения короткоживущих (период полупревращения ~ 1 мкс) частиц (А. К. Пикаев, В. Н. Шубин). Советскими учеными изучены закономерности радиотермолюминесценции облученных твердых тел. В частности, обнаружено, что пики радиотермолюминесценции наблюдаются в точках фазовых переходов (Н. Я. Бубен, В. Г. Никольский). Подробно исследованы фотохимические превращения свободных радикалов в облученных системах. Выявлен эффект неаддитивности совместного действия ионизирующего излучения и света (С. Я. Пшежецкий, В. К. Минчук).



Рис. 13. Оптические спектры поглощения короткоживущих сольватированных электронов в расплавах NaCl (1), KCl (5) и в смесях NaCl+KCl состава (мол. %): 80+20 (2), 50+50 (3) и 20+80 (4) при 1070 К измеренные методом импульсного радиолиза; D — оптическая плотность расплава

Проведено подробное изучение характера сольватированных электронов, возникающих при радиолизе. Обнаружено образование стабильных сольватированных электронов при низкотемпературном радиолизе водных растворов щелочей (В. И. Спицын, А. К. Пикаев, Б. Г. Ершов). Исследованы короткоживущие сольватированные электроны в облученных водных растворах щелочей, спиртах, жидком аммиаке, углеводородах, расплавах щелочногалогенидных соединений, в кристаллическом льду (Н. А. Бах, П. И. Долин, А. К. Пикаев, А. В. Ванников и др.). Важные результаты получены при изучении туннелирования электронов в облученных твердых системах (В. И. Гольданский, К. И. Замираев, Б. Г. Ершов).

Наиболее изученным разделом радиационной химии является радиационная химия водных систем. Это связано с широким использованием воды и водных растворов в технологии переработки облученного ядерного топлива и реакторостроении. Работы П. И. Долина, Б. В. Эршлера, В. И. Веселовского, М. А. Проскурнина, Н. А. Бах, А. К. Пикаева привели к установлению радикального механизма радиолиза воды. В последние годы определены закономерности радиолитических превращений в многокомпонентных водных и водноорганических системах, включая экстрагенты и разбавители (В. И. Медведовский, Г. Ф. Егоров), водных растворах урана и трансурановых элементов (А. К. Пикаев, М. В. Владимирова). Предложен и разработан радиационно-химический метод синтеза семивалентных нептуния, плутония и америция (В. И. Спицын, А. К. Пикаев, Н. Н. Крот).

Исследования радиационно-химических превращений в твердых и жидких органических соединениях проводили Н. А. Бах, Х. С. Багдасарьян, Л. С. Полак, В. Л. Тальрозе, М. А. Проскурнин, В. В. Сараева и др. Изучены начальные стадии радиационно-химического окисления углеводородов, оксиметилирования органических соединений, механизм радиолиза спиртов в широком интервале температур, радиолитические

процессы в водных растворах многих органических веществ (в том числе биологически важных).

Значительные успехи достигнуты в области радиационной химии полимеров. Открыто радиационное сшивание полиэтилена (В. Л. Карпов, В. А. Каргин), исследованы трековые эффекты при облучении полимеров (А. М. Кабакчи, Я. И. Лаврентович), выявлены закономерности радиационной ионной прививочной полимеризации (В. Я. Кабанов, В. И. Спицын), разработана газофазная радиационная прививочная полимеризация (Б. Л. Цетлин), предложен способ облагораживания древесины пропиткой ее различными мономерами с последующей их полимеризацией под действием гамма-излучения (В. Л. Карпов), обнаружено сверхнизкое трение после радиационной обработки поверхности твердых, в том числе полимерных, тел (В. Л. Тальрозе).

Теоретические исследования послужили основой для интенсивного развития прикладной радиационной химии. В последние 15—20 лет работы по радиационно-химической технологии проводились по следующим основным направлениям: 1) радиационное модифицирование материалов (главным образом, полимерных) с целью улучшения их эксплуатационных свойств и упрощения технологии производства; 2) радиационная полимеризация и сополимеризация (включая прививочную полимеризацию); 3) получение композиционных материалов (древесно-пластмассовых, бетоно-полимерных и других пористых материалов, радиационное отверждение лакокрасочных покрытий и т. п.); 4) радиационно-химический синтез на основе цепных процессов; 5) практическое приложение радиационно-химической технологии к экологическим проблемам (радиационная водоподготовка, радиационная очистка сточных вод и газовых выбросов).

Во всех указанных направлениях имеются существенные достижения. Внедрены в промышленность радиационно-химические процессы сульфохлорирования (Р. В. Джагацпаян) и теломеризации (П. А. Загорец, А. А. Безр), производство кабельной продукции с радиационно-модифицированной изоляцией (Э. Э. Финкель), радиационно-химическая вулканизация термостойких самослипающихся электроизоляционных лент и резиностеклоткани (С. В. Аверьянов, И. Я. Поддубный и др.), радиационное отверждение лакокрасочных покрытий на деревянных футлярах телевизоров и радиоаппаратуры (Ф. З. Райчук, Г. В. Ширяева и др.), радиационная технология модифицирования текстильных волокон (Б. Л. Цетлин, В. Д. Орехов и др.). Проходят опытно-промышленную проверку многие другие радиационно-химические процессы: синтез дибутилдибромидолова, получение паркета из модифицированной березы, радиационно-флотационная очистка сточных вод от ртути и т. д.

Успехи прикладной радиационной химии в значительной степени определены высоким уровнем исследований и разработок в области радиационного аппаратостроения, в развитие которого советскими учеными внесен крупный вклад (А. Х. Брегер, Ю. Д. Козлов и др.). В последние годы в этой области созданы научные основы комплексного энерго-радиационного использования ядерных реакторов для одновременной выработки тепла (и/или электроэнергии) и гамма-излучения для обеспечения радиационно-химического производства (А. Х. Брегер и др.).

Разработана количественная основа теоретической и прикладной радиационной химии — дозиметрия ионизирующих излучений (С. В. Стародубцев, В. В. Генералов, А. М. Кабакчи, А. К. Пикаев). Предложены новые дозиметрические системы (бихроматный и глюкозный растворы, полимерные пленки и т. п.), пригодные для определения поглощенных доз в различных диапазонах.

Плазмохимия. Плазмохимия оформилась как самостоятельная наука в начале 60-х годов. Были созданы научные основы плазмохимии, разработаны ее общие положения, экспериментальные и расчетные методы (Л. С. Полак). Это открыло путь для широкого изучения конкретных плазмохимических процессов и их промышленной реализации. В ре-

зультате возникли три основных взаимно обуславливающих развитие друг друга направления плазмохимии: теоретическая плазмохимия, прикладная плазмохимия, научные основы плазмохимической технологии и аппаратостроения (М. Ф. Жуков, В. Д. Пархоменко, Т. Н. Миллер, Н. Н. Рыкалин, В. Н. Троицкий, С. Н. Шорин).

В теоретической плазмохимии были впервые сформулированы основные идеи и методы неравновесной химической кинетики (Л. С. Полак). Неравновесная химическая кинетика изменила не только характер подхода к анализу химических реакций, но и сам объект исследования, которым стали молекулы в определенном квантовом состоянии. Необходимость совместного рассмотрения физических (в частности, релаксационных) каналов и каналов химических реакций привела к разработке соответствующих математических моделей, новых экспериментальных методик и методов обработки экспериментальных данных. Применение ЭВМ для решения систем основных уравнений неравновесной химической кинетики, развитие спектральных, зондовых, СВЧ- и корпускулярных методов диагностики реагирующих неравновесных систем (в частности и в особенности — плазмохимических) позволило впервые выявить закономерности кинетики и механизмы физико-химических процессов в таких системах (А. А. Овсянников, В. Д. Русанов, Д. И. Словецкий). Были изучены двухатомные и трехатомные молекулы: H_2 , O_2 , N_2 , CO , SiO , CO_2 , H_2O , SiO_2 и т. д., а также некоторые более сложные молекулы: CH_4 , NH_3 , CF_4 и т. д. Исследована кинетика и механизм реакций с участием частиц в колебательно-возбужденном основном электронном состоянии и электронно-возбужденном состоянии, а также показан вклад в эти процессы электронного удара, метастабильных состояний, $V-V$ - и $V-RT$ -обмена, преддиссоциации, изучена внутренняя связь диссоциации-рекомбинации и колебательной релаксации (Л. С. Полак, Д. И. Словецкий), изучены плазменно-пучковые процессы (А. А. Иванов).

Были проведены многочисленные исследования, посвященные определению вида функции распределения реагентов и продуктов реакции по энергии и выяснению влияния этой функции на скорость конкретных химических реакций. В случае электрических разрядов пониженного давления впервые удалось найти зависимость этой функции от параметров электрического поля, степени ионизации, давления (Л. С. Полак, Ю. А. Иванов, Ю. А. Лебедев).

Подробное экспериментальное исследование и математическое моделирование плазмохимических неравновесных и квазиравновесных процессов позволило разработать ряд плазмохимических процессов, для которых характерны малые времена контакта ($\sim 10^{-4}$ — 10^{-1} с), высокая селективность, большая степень превращения, возможность переработки трудноперерабатываемого сырья, чистота.

В СССР промышленно реализовано около двух десятков плазмохимических процессов в электронной, радиотехнической, электротехнической, инструментальной, автомобилестроительной, стекольной и других отраслях промышленности, черной и цветной металлургии.

Создан комплекс уникальных процессов в производстве микроинтегральных схем, включающий нанесение тонких пленок в неравновесном тлеющем разряде (в том числе полимерных), ускоренное травление диэлектрических и полупроводниковых материалов в фторуглеродной плазме, финишная полировка; кроме того, плазмохимические методы применяются для получения абразивных порошков в высокочастотной плазме и для ряда других, не осуществимых в настоящее время другими химическими методами, процессов. С помощью плазмохимических методов получают ультрадисперсные порошки тугоплавких металлов и окислов, взаимные твердые растворы и композиции на основе нитридов, боронитридов, карбонитридов переходных металлов, а также карбидов металлов. Производится упрочнение инструментов (резцы, сверла, детали машин и т. п.) нитридом титана, получаемым в сверхвысокочастотной плазме; модификация поверхности металлических, стеклянных и

кварцевых изделий, азотирование и силицирование, обработка поверхности полиэтилена, прививочная плазмохимическая полимеризация.

Создана технология получения ферритов и некоторых катализаторов; технология получения различных видов антикоррозионных, упрочняющих, проводящих, защитных, оптически прозрачных и других покрытий.

Успешно завершены опытно-промышленные испытания высокоэффективных безотходных крупнотоннажных плазмохимических процессов, подготовленных к промышленному освоению: получение ацетилен, этилена, технического водорода пиролизом природного газа и нефтяных фракций (в том числе тяжелых); получение синтез-газа для образования винилхлорида; связывание атмосферного азота в окись азота и получение комплексных азотнофосфорных удобрений; получение HCN; переработка отходов хлорорганических производств; получение двуокиси титана; технического углерода.

Необходимо отметить важную роль, которую играют малоинерционные плазмохимические процессы в развитии энергетики будущего, в частности, атомно-водородной энергетики, а также их возможную роль в качестве регуляторов нагрузки энергосистем.

Промышленная реализация плазмохимических процессов потребовала создания и разработки научных основ плазмохимической технологии и аппаратостроения. Были выяснены закономерности «накачки» различных видов энергии в многокомпонентную реагирующую систему и механизмы ее превращения в энергию возбужденных и ионизированных частиц с высокой реакционной способностью. Для реакций в смешивающихся турбулентных плазменных потоках впервые показано влияние степени турбулентности и ее изменения во времени на скорость и селективность химических реакций. Изучены взаимно коррелированные пульсации температуры (энергии) и концентрации в турбулентных реагирующих смесях с фазовыми превращениями; сформулированы простейшие критерии подобия, позволяющие осуществить переход от лабораторных схем к промышленной технологии. Выяснено влияние на организацию плазмохимической технологии таких факторов как особенности смесителя, закалочного устройства, тепло- и массопереноса, а также наложения внешних электрических, магнитных, электромагнитных полей и воздействия пучкового потока заряженных частиц.

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.

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

Основополагающие фотохимические исследования были выполнены А. Н. Терсониным. Предложенная им гипотеза о триплетной природе метастабильных состояний органических молекул, обуславливающих 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. Терсинин, В. Л. Ермолаев). Используя метод импульсного фотолиза, А. В. Карякин и А. К. Чибисов показали важную роль триплетного состояния в фотохимических окислительно-восстановительных реакциях с участием молекул пигментов и красителей.

В работах В. Н. Кондратьева положено начало изучению элементарного акта взаимодействия света с веществом. Исследован механизм индуцированной преддиссоциации и процессов передачи энергии.

Х. С. Багдасарьян доказал существование двухквантовых реакций — принципиально нового типа фотохимических реакций. Эти реакции происходят в результате поглощения кванта света уже возбужденной молекулой, находящейся в триплетном состоянии. Изучены реакции образующихся высоковозбужденных молекул — ионизация с образованием

«захваченного» электрона, сенсibilизированное разложение растворителя и др. Установлены закономерности для этих реакций — например, экспоненциальная зависимость квантового выхода суммарного процесса (сенсibilизация+ионизация) от энергии высшего возбужденного состояния. Обнаружены и изучены также двухквантовые реакции, идущие с участием синглетных состояний. Исследованию двухквантовых реакций посвящены также работы Н. В. Фок, М. В. Алфимова, В. Е. Холмогорова.

Обнаружено явление триплет-триплетного переноса энергии от высоковозбужденных молекул донора к невозбужденным молекулам акцептора. Показано, что явление обусловлено обменно-резонансным взаимодействием между донором и акцептором энергии, и что его эффективность возрастает с увеличением энергии высоковозбужденного триплетного состояния донора. В результате переноса на акцептор больших (5—6 эВ) порций энергии электронного возбуждения, последний претерпевает различные химические превращения (диссоциация, *цис-транс*-изомеризация) (М. В. Алфимов).

Изучено влияние магнитного поля на фотофизические и фотохимические процессы в газовой фазе. Обнаружено, что магнитное поле тушит флуоресценцию дейтероформальдегида и SO_2 на 40—50%. Магнитное поле ускоряет фотораспад дейтероформальдегида и уменьшает скорость реакции молекул SO_2 в триплетном состоянии с титаном. Установлено, что влияние магнитного поля на фотохимические реакции осуществляется за счет смешивания различных состояний молекулы и изменения расстояний между энергетическими уровнями реагентов (Ю. Н. Молин).

Показано, что скорость реакций, идущих с промежуточным образованием пары парамагнитных частиц, например ион-радикалов, зависит от того, в каком состоянии — синглетном или триплетном — находится эта пара. Развитием этих работ явилось осуществление магнито-резонансной модуляции скорости фотохимических реакций и создание метода регистрации спектра ЭПР короткоживущих ($\tau \sim 10^{-9}$ с) пар радикалов при их количествах в образце, составляющих всего 10^3 — 10^5 (рис. 14). Этот метод применяется в настоящее время для изучения механизма реакций, возбуждаемых светом в молекулярных твердых телах, в растворах и в биологических системах (Е. Л. Франкевич, А. И. Приступа).

Развитие современных импульсных методов позволило изучать чрезвычайно быстрые (до 10^{-12} с) фотопроцессы, что имеет принципиальное значение для исследования механизма элементарных реакций. Исследованы спектры короткоживущих продуктов, образующихся при облучении тионидно, в диапазоне времен $4 \cdot 10^{-9}$ — $7 \cdot 10^{-12}$ с. Полученные результаты требуют пересмотра существующих представлений о механизме *цис-транс*-изомеризации этих красителей (М. В. Алфимов).

Исследован механизм фотореакций ряда красителей в растворах. Найдены способы ингибирования фотореакций, приводящих к необратимым превращениям красителей. Установлено, что тушение триплетных состояний ксантовых красителей неорганическими ионами происходит по механизмам переноса электрона и переноса энергии. Разработан подход к количественной оценке вкладов каждого из этих процессов в суммарный эффект тушения. Найдена корреляция между эффективностью тушения триплетных состояний и свободной энергией реакции (А. К. Чибисов).

Установлен детальный механизм фотохимических процессов взаимодействия возбужденных состояний сложных органических молекул со свободными радикалами (нитроксильные радикалы, феноксины, семихинонные и другие ароматические радикалы). Методом импульсного фотоллиза доказано протекание элементарной реакции ускорения интеркомбинационной конверсии из синглетно-возбужденного состояния в триплетное при взаимодействии с радикалами. Установлена последовательность элементарных реакций в процессе тушения триплетных со-

стояний сложных органических молекул (ароматические углеводороды, красители и родственные соединения) свободными радикалами, донорами и акцепторами электрона и атома водорода. Получены спектрально-кинетические характеристики короткоживущих триплетных эксиплексов и установлена их важная роль как промежуточных продуктов в фотохимических реакциях переноса электрона (В. А. Кузьмин).

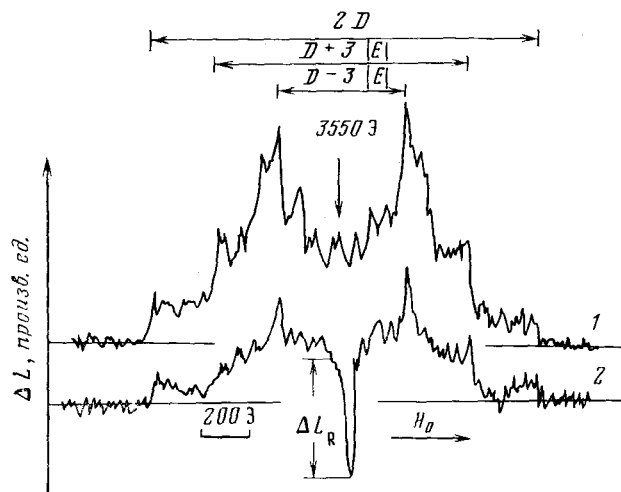


Рис. 14. Спектры магнитного резонанса короткоживущих пар парамагнитных частиц в поликристаллических образцах комплексов антрацена. Спектры зарегистрированы по измерениям значений ΔL замедленной флуоресценции образца, обусловленной реакцией в парах частиц; 1 — необлученный образец: спектр соответствует парам триплетных экситонов антрацена (10^4 пар на образец); 2 — тот же образец, облученный дозой 0,3 Мрад. Центральная линия ΔL_R спектра обусловлена поглощением СВЧ-мощности радикалами в парах триплетный экситон — радикал; D и E — факторы тонкого расщепления триплетных возбужденных состояний антрацена

Изучены процессы фотоионизации молекул в газовой фазе и в конденсированных состояниях, получена обширная информация о механизме взаимодействия ультрафиолетового излучения с веществом и об электронной структуре изученных соединений (Ф. И. Вилесов, М. Е. Акоюн). Процессы, происходящие на поверхности полупроводников с участием органических молекул сенсibilизаторов, изучены И. А. Акимовым. Исследован механизм фотохимического окисления углеводородов, сенсibilизированного парами ртути и хлором (А. Б. Налбандян). Изучены реакции фотозамещения в ароматических соединениях и реакции фотовосстановления ароматических нитросоединений (А. В. Ельцов). Фотохимические процессы в жидких и твердых растворах антраценовых соединений детально исследованы А. С. Черкасовым.

Обоснован новый взгляд на таутомерию ароматических соединений с внутримолекулярной Н-связью в основном и электронно-возбужденных состояниях. На основе развитых представлений дана новая интерпретация аномального сдвига длин волн флуоресценции, изменения параметров фото- и сольватохромии (Д. Н. Шигорин, Р. Н. Нурмухаметов).

Развита теория фотоиницированной рекомбинации радикалов, основанная на туннельном механизме перехода атомов водорода, которая хорошо согласуется с экспериментальными данными по фоторекомбинации радикалов в ряде облученных соединений (аммиак, этанол).

Разработана теория процесса поглощения фотонов при тройном столкновении электрона, фотона и атома как элементарного акта фоторадиационного процесса и получены общие выражения для сечения

тройного столкновения. Установлен механизм фоторадиационных процессов, основанных на ступенчатом возбуждении молекул электронным ударом и квантом света и на возбуждении захваченных электронов. Эти представления подтверждены экспериментально (С. Я. Пшежецкий).

Дано всестороннее экспериментальное и теоретическое обоснование нового направления радиационной и фотохимии — фоторадиационных процессов, при которых скорость и направление протекающих в образце под действием ионизирующих излучений физико-химических процессов существенно изменяются в результате одновременного облучения образца светом, не поглощаемым исходным веществом (С. Я. Пшежецкий, В. К. Милинчук, Э. Р. Клишпонт).

Проведен цикл исследований реакций фотопереноса электрона и протона, гетеролитической фотодиссоциации и фотозамещения, возбужденных комплексов — эксиплексов и их роли в фотопроцессах, установлены природа и кинетические закономерности реакций органических молекул в возбужденных электронных состояниях. Выдвинуты представления о наличии индуцированных процессов деградации энергии электронного возбуждения в элементарном акте, конкурирующих с фотохимическими реакциями и ограничивающих их квантовый выход. Впервые предложен принцип создания лазеров на основе адиабатических фотохимических реакций, который позднее получил применение в фотодиссоциационных, эксиплексных и некоторых жидкостных перестраиваемых лазерах. Показана возможность туннельного фотопереноса электрона на расстояния до 10 Å (М. Г. Кузьмин).

Исследованы кинетика и механизм фотохимических процессов в твердой фазе при низких температурах (до 77 К). Изучены реакции гомолитического и молекулярного распада, стерео- и валентной изомеризации, обмена лигандов в комплексных соединениях. Установлена связь между эффективностью и направлением реакции и характером перемещения молекул и молекулярных фрагментов. На основе модели свободного объема предложена функция, позволяющая оценить эффективность реакции гомолитического фотораспада в зависимости от свойств распадающейся молекулы, матрицы и энергии фотона. В фотохимических реакциях, в которых существует распределение молекул по реакционной способности, обнаружено изменение характера этого распределения в результате диссипации энергии фотохимически неактивных фотонов (В. С. Гурман).

Исследованы кинетика и механизм и количественно охарактеризована эффективность фотохимических реакций свободных радикалов различных типов. Для твердых полимеров обнаружено явление стимулированной свободными радикалами фотодеструкции основной цепи карбоцепных макромолекул. Установлено, что старение полиэтиленоксида и алифатических полиуретанов осуществляется в основном в результате протекания фотохимических реакций макрорадикалов. Показано, что соотношение эффективностей процессов деструкции и сшивки в полимерах определяется температурой и спектральным составом облучающего света (Н. В. Фок, М. Я. Мельников).

Показано, что в основе механизма фотоокисления различных полимеров под действием солнечного света лежат радикально-цепные реакции, причем источником фотоницирования могут быть как пероксиды, так и непероксидные продукты. Фотоокисление с участием синглетного кислорода не имеет существенного значения даже для полидиенов, содержащих в каждом звене реакционноспособные двойные связи. Показано, что при $T \ll T_{ст}$ в фотохимических реакциях четко выражена кинетическая неэквивалентность реагирующих низкомолекулярных веществ и макромолекул. Найдена связь между эффективностью низкомолекулярных сенсibilизаторов и скоростью миграции свободной валентности в полимерной матрице. Установлен механизм действия ряда светостабилизаторов и развита теория синергического действия смесей стабилизаторов, защищающих полимеры от воздействия света. Рис. 15 показывает, что теория позволяет, в частности, описать эксперименталь-

ную зависимость продолжительности периода индукции фотоокисления от состава смеси стабилизаторов (УФ-абсорбер и антиоксидант). Теория создает научную основу подбора эффективных композиций светостабилизаторов (В. Я. Шляпинтох, О. Н. Карпунин).

Установлены особенности фотопревращения полимеров под действием вакуумного ультрафиолета: протекание фотохимических процессов в очень тонких ($\sim 0,1$ мк) поверхностных слоях; «травление» поверхности ввиду большой плотности поглощенной энергии; высокие квантовые выходы основных продуктов, которые превышают на 2—3 порядка квантовые выходы фотолиза, вызываемого более мягким УФ-светом; значительно более высокий, чем при радиоллизе, удельный вес молекулярных процессов по сравнению с радикальным (В. Е. Скурат).

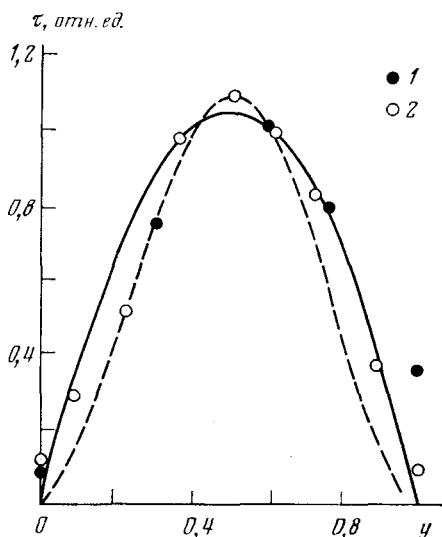


Рис. 15. Зависимость периода индукции фотоокисления полибутадиена (1) и полихлоропрена (2) от доли антиоксиданта (y) в смеси антиоксидант — УФ-абсорбер; УФ-абсорбер — 2-он-бензофенон; антиоксиданты — ионол (1) и бисфенол 2246 (2). Кривые — расчет, точки — эксперимент для разных режимов окисления

Обнаружена и исследована полимеризация циклоолефинов с раскрытием цикла под действием ультрафиолетового излучения в присутствии галогенидов вольфрама (без добавки металлоорганического компонента).

Изучены особенности движения молекул в процессе анизотропного роста цепей при реакциях фотоциклополимеризации кристаллических мономеров. Показано, что степень анизотропии полимерных цепей не зависит от температуры реакции. Разработана схема, объясняющая направленное перемещение молекул мономера к активному центру (А. Д. Абкин).

Интенсивно развивающимся направлением фотохимии являются исследования по моделированию различных фотобиологических процессов и исследованию фотохимических реакций биологически важных молекул.

В работах А. А. Красновского с сотрудниками обнаружена и исследована способность возбужденных светом молекул хлорофилла и его аналогов и производных к обратимому восстановлению и обратному окислению. Был открыт новый класс фотохимических реакций хлорофилла и его аналогов — обратимое фотовосстановление, получившее в научной литературе название «реакция Красновского».

Установлена способность возбужденного хлорофилла и его аналогов к осуществлению фотосенсибилизированного переноса электрона (водорода).

Элементарные фотохимические процессы с участием молекул фотосинтетических пигментов и других металлсодержащих порфириновых соединений исследованы в работах А. А. Красновского, А. К. Чибисова, Г. П. Гуриновича, А. Н. Савченко, К. Н. Соловьева, И. И. Дилунга.

Обнаружена способность водных суспензий TiO_2 , ZnO , WO_3 , CdS и других неорганических фотокатализаторов-полупроводников к фото-

сенсibilизированному образованию кислорода и водорода (А. А. Красновский).

• Проводятся работы по химическому моделированию природного фотосинтеза с целью создания преобразователей солнечной энергии в потенциальную энергию топлив. Предложена химическая модель бактериального фотосинтеза; показано, что в фотосенсibilизированной синтетическими красителями реакции возможно восстановление протонов среды до молекулярного водорода под действием химических доноров электрона. Изучена химическая система, выделяющая кислород при фотокаталитическом окислении воды акцепторами электрона. Создана химическая модель фотосистемы II растительного фотосинтеза (А. Е. Шилов).

Разработан и изучен механизм действия перспективных гомогенных фотокатализаторов процесса выделения водорода из воды, активность которых приближается к активности ферментов типа гидрогеназ. К ним относятся некоторые многоядерные соединения переходных металлов, которые могут рассматриваться как синтетические аналоги активных центров гидрогеназ. Обнаружена и изучается способность комплексных соединений переходных металлов выступать в качестве эффективных гомогенных катализаторов выделения кислорода из воды. Используя порфирины в качестве фотокатализаторов, удалось с заметным квантовым выходом реализовать фотоперенос электрона сквозь липидные мембраны и изучить механизм этого процесса (К. И. Замаев).

Изучен механизм фотосенсibilизированного фталоцианином разложения воды, в результате которого получается водород (В. Е. Холмогоров).

Развиваются работы по моделированию фотосинтеза с использованием фотоэлектрохимических систем; предложена схема первичных стадий фотосинтеза, суть которой сводится к своеобразному фотоэлектролизу воды в хлоропласте (Г. Г. Комиссаров).

Изучаются физико-химические свойства хлорофиллсодержащих модельных систем: адсорбционных слоев, монослоев на границе раздела фаз, мицелл поверхностно-активных веществ и полимерных матриц (Л. И. Некрасов).

На основе исследований процесса переноса электрона в простейших белок-хромофорных комплексах, выделяемых из растений, развиты представления об определяющей роли электронно-колебательных взаимодействий и сопровождающих их конформационных перестроек макромолекулярных компонентов в комплексах фотосинтетических реакционных центров. Показано, что перенос электрона сопряжен с конформационными перестройками и поляризацией молекулы белка реакционного центра (А. Б. Рубин, А. К. Чибисов).

Впервые показано, что первичная конверсия световой энергии в хлорофилле фотосинтезирующих организмов происходит за времена порядка пикосекунд, т. е. значительно быстрее, чем физические процессы рассеяния энергии. Экспериментально доказана высокая квантовая эффективность (80—90%) использования фотонов при фотосинтезе, которая соответствует энергетическому к. п. д. фотоэлектрохимического процесса, равному ~10% (А. Ю. Борисов).

В исследовании зрительного пигмента — родопсина получены новые данные о кинетике его превращения в прямых и обратных фотореакциях. Обнаружено возникновение фотоэлектрического потенциала на фоторецепторной мембране зрительной клетки и измерена кинетика этого процесса. При изучении механизмов повреждающего действия света на зрение установлено, что ретиналь — хромофорная группа родопсина — на конечных стадиях фотолиза родопсина может выступать в качестве фотосенсibilизатора окисления основных молекулярных компонентов фоторецепторной мембраны — родопсина и липидов. Показано, что антиоксиданты могут рассматриваться в качестве перспективных фотопротекторов органов зрения. Эти исследования имеют важное значение для

понимания первичных механизмов зрения и выяснения патогенеза тяжелых глазных заболеваний (М. А. Островский).

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

Широкое применение фотохромных соединений в технике стимулировало интенсивное исследование их свойств и механизма фотохромии (В. А. Барачевский, М. А. Гальберштам, В. А. Кузьмин, Д. А. Топчиев). Ведутся работы по синтезу новых, поглощающих видимый свет фотохромных соединений на основе *спиро*-пиранов (В. И. Минкин, Э. Р. Захс, Л. С. Эфрос).

Фотохимическим основам фотографических процессов посвящены исследования К. В. Чибисова; в них вскрыта природа фотографической чувствительности и исследован механизм химической сенсibilизации фотографических эмульсий.

Получены и внедрены в промышленность новые эффективные спектральные сенсibilизаторы из класса полиметиновых красителей для различных фотоматериалов (И. И. Левкоев, А. И. Киприанов).

На основе теории физического проявления, развитой Х. С. Багдасарьяном, разработан метод получения штриховых и полутонных фотографических изображений на галогенидосеребряных эмульсиях с помощью бессеребряного физического проявления при содержании серебра в 10—100 раз меньше обычного.

Продолжались исследования по созданию бессеребряных светочувствительных ферментных материалов. М. В. Алфимов обнаружил и исследовал явление ускорения процесса кристаллизации мелкодисперсных частиц органических соединений при облучении УФ-светом. Установлено, что для аморфных частиц *цис*-арилэтиленов это явление обусловлено индуцированием кристаллизации частиц молекулами *транс*-изомера, образовавшимися в результате реакции *цис-транс*-фотоионизации. На модельных системах экспериментально показано, что явление фотоинициированной кристаллизации может быть положено в основу действия высокочувствительных бессеребряных фотоматериалов.

Разработаны научные основы люминесцентной фотографии; теоретически и экспериментально показана возможность создания люминесцентных фотоматериалов, обладающих высокой светочувствительностью и разрешающей способностью. Созданы лабораторные образцы люминесцентных фотоматериалов одноразового и многократного использования. Показана принципиальная возможность их использования для записи фонограммы по всей ширине киноплёнки, что существенно повышает качество звука и возможности звукозаписи в кинематографе (М. В. Алфимов).

Разработан метод получения полутонного изображения, светочувствительной компонентой которой служат микрочастицы с иммобилизованными модифицированными ферментами — протеиназами или с ферментами любых классов, в том числе оксидаз, которые «работают» с большим числом цветных субстратов. Исследуется модельная система, дающая возможность зафиксировать световые потоки очень малой интенсивности (И. В. Березин).

С целью создания бессеребряных слоев для записи информации проводятся исследования фотохимических реакций в полимерных системах, включающих комплексы с переносом заряда (КПЗ). По сравнению с известными разработанные бессеребряные слои на основе комплексов с переносом заряда имеют более высокую светочувствительность, более длительный срок хранения светочувствительного слоя, необычайно высокое значение фотографической широты, дают возможность получать рельефное и многоцветное изображения (А. В. Ванников).

Развиваются исследования по фотохимии гетероциклических фторароматических соединений; изучено их взаимодействие с полимерными материалами; на этой основе создана новая светочувствительная композиция — негативный фотопозист ФСН-4. Это дало возможность

осуществить проекционный фотолитографический процесс изготовления эталонных фотошаблонов для СВЧ-транзисторов и новых полупроводниковых приборов, действующих на поверхностных акустических волнах (В. И. Фокин).

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

Разработан способ фотохимического модифицирования полиолефинов, позволяющий получить упрочненные термоусаживающиеся полиэтиленовые пленки для изготовления двухслойной термоусаживающейся изоляционной ленты с целью защиты магистральных газо- и нефтепроводных труб от коррозии.

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

Исследованы фотохимическое циклоприсоединение α , β -енонов к ацетиленовым субстратам и фотоперегруппировки циклоаддуктов (Э. П. Серебряков).

Разработаны методы фотохимического синтеза высокоактивных комплексных соединений переходных металлов с целью их использования в процессах фотоселективной металлизации диэлектриков, жидкофазного окисления углеводородов, аккумулялирования солнечной энергии. Исследованы фотохимические реакции многих комплексных соединений (Г. А. Шагисултанова).

Лазерохимия. Создание лазеров привело к появлению новой области химии — лазерохимии. Высокая интенсивность и монохроматичность лазерного излучения позволяет оказывать мощное селективное воздействие на вещество. Одно из основных достижений в этой области — открытие явления нетеплового стимулирования химических реакций инфракрасным лазерным излучением (Н. Г. Басов, Е. П. Маркин, А. Н. Ораевский, А. В. Панкратов).

Исследован механизм многофотонной диссоциации 1,2-фторхлорэтана под действием импульсного ИК-излучения. Установлено, что все распадающиеся молекулы набирают одинаковую энергию над барьером диссоциации (~ 15 ккал/моль), независимо от того, по какой из колебательных мод идет набор энергии. Впервые получен вид функции энергетического распределения распадающихся молекул, которая удовлетворяет больцмановскому распределению с бесконечно высокой температурой, «обрезанному» со стороны высоких энергий (75—78 ккал/моль) (В. Н. Панфилов, А. Г. Петров).

Создано новое направление в области химических лазеров, основанное на использовании цепных химических реакций (Г. В. Васильев, В. Л. Тальрозе, А. Н. Ораевский, Е. П. Маркин).

Показано, что в импульсных химических лазерах, работающих на смеси молекулярных водорода и фтора, при инициировании цепной реакции электронным пучком удается получить энергию когерентного излучения, которая в 10 раз превосходит энергию электронного пучка, затраченную на инициирование этой реакции (А. С. Башкин, А. Н. Ораевский, В. Н. Томашов, Н. Н. Юрышев).

Повышен удельный энергосъем и к. п. д. импульсных химических лазеров на смесях H_2-F_2 и $F_2-D_2-CO_2$. Предложен и осуществлен новый тип химического лазера непрерывного действия на основе передачи колебательного возбуждения от радикалов $\cdot OH$ и $\cdot OD$ к молекуле CO_2 . Этот лазер имеет удельный энергосъем, не уступающий лазеру на смеси $DF-CO_2$ непрерывного действия, и при этом — нетоксичные продукты «выхлопа» (А. С. Башкин, А. Н. Ораевский, Ю. П. Нешименко, Н. Н. Юрышев).

Получена генерация на атомарных переходах тонкой структуры атомов иода и брома; возбужденные атомы иода и брома получают в процессе химической накачки. Экспериментально показана возможность генерации излучения за счет процесса разветвления в реакции окисления сероуглерода (Е. Б. Гордон).

Разработаны лазерные методы разделения изотопов, основанные на многофотонной диссоциации молекул под действием мощного лазерного ИК-излучения (В. С. Летохов, Р. В. Амбарцумян).

Созданы импульсные и импульсно-частотные лазеры в диапазоне 11,5—13 мкм. С помощью этих лазеров проведены успешные эксперименты по разделению изотопов углерода. Создается пилотная установка по разделению изотопов углерода на основе метода многофотонной диссоциации молекул CF_3I под действием лазерного инфракрасного излучения. Показана эффективность многофотонной диссоциации при воздействии на составные колебания молекул UF_6 , CCl_4 ; это позволяет применять для разделения изотопов уже существующие лазеры, что снимает остроту проблемы создания лазеров на длине волны 16 мкм для разделения изотопов урана (Е. П. Велихов, В. С. Летохов, А. З. Грасюк).

Утвердилось новое направление, связанное с управлением тепловым химическим процессом с помощью лазерного излучения. Основная задача, решаемая в настоящее время в рамках лазерной теплотехники,— управление гетерогенным процессом на поверхности, приводящим к образованию пленочных покрытий для устройств микроэлектроники, лазерной техники (Ф. В. Бункин, Б. С. Лукьянчук, А. Н. Ораевский, А. М. Бонч-Бруевич, Ю. Н. Молин).

9. Электрохимия

Электрохимия оформилась в самостоятельную область физической химии еще в дореволюционное время. Важные исследования природы процессов на границе металл — электролит, коррозии и пассивности металлов выполнили И. А. Каблуков, Л. В. Писаржевский, Д. П. Коновалов, В. А. Кистяковский, Н. А. Изгарышев, В. А. Плотников, П. П. Федотьев.

Подъем отечественной промышленности в первые годы Советской власти вызвал развитие многочисленных электрохимических производств — получение алюминия, магния и других цветных металлов, создание промышленности источников тока и т. д. Это явилось объективной предпосылкой для интенсивного и плодотворного развития исследований в области электрохимии в послереволюционный период. Во вновь созданных институтах и лабораториях в 30—40-е годы были выполнены фундаментальные исследования, которые позволили перейти к глубокому изучению механизма электрохимических процессов.

В настоящее время советские электрохимические школы занимают ведущее место в мировой науке.

Современная электрохимия разрабатывает теоретические основы преобразования химической энергии в электрическую, защиты металлов от коррозии, электроосаждения металлов, синтеза различных неорганических и органических веществ и т. д. Над решением этих проблем работают Институт электрохимии и Институт физической химии АН СССР, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, Институт электрохимии УНЦ АН СССР, Институт физической и органической химии АН СССР (г. Казань), институты Академий наук УССР, Груз. ССР, Латв. ССР, Каз. ССР, Лит. ССР, лаборатории ряда других институтов и ВУЗов.

Выдающимся достижением отечественной науки явилось создание А. Н. Фрумкиным кинетической теории электрохимических реакций, которая нашла всестороннее экспериментальное подтверждение и дальнейшее развитие в работах его школы. Основные положения теории включают представления о строении двойного электрического слоя, связи скорости электрохимической реакции с концентрацией реагентов и скачком

потенциала в плотной части двойного слоя на поверхности электрода, о влиянии специфической адсорбции ионов и молекул на протекание электродного процесса.

Введено понятие потенциала нулевого заряда как индивидуальной характеристики металла, что позволило решить одну из главных задач теории гальванических элементов — найти соотношение между электродвижущей силой и контактной разностью потенциалов между двумя металлами в вакууме.

Разработаны оригинальные методы исследования границы раздела электрод/электролит — способы измерения емкости двойного электрического слоя с помощью переменного тока, снятия кривых заряжения, измерения изоэлектрического сдвига потенциала и др. С помощью этих методов получена разнообразная информация о структуре этой границы на разных электродах и о влиянии на нее различных факторов (Б. В. Эршлер, А. И. Шлыгин, Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, В. Э. Паст, У. В. Пальм, Д. И. Лейкис).

Достигнут успех в квантовомеханической трактовке элементарного акта переноса заряда в электродной реакции. На основе квантовомеханической теории получен общий критерий квантового (подбарьерного) или классического поведения частиц в ходе гомогенных и гетерогенных реакций в растворах. Показано, что перенос протона осуществляется, главным образом, по туннельному механизму (А. А. Овчинников, Г. Г. Догонадзе, А. М. Кузнецов).

Исследован механизм электрохимической генерации сольватированных электронов. С помощью лазерного фотолиза в ряде систем определена природа возбужденных состояний сольватированных электронов и их ассоциатов. Развита теория, позволившая получить количественные соотношения между оптическими, энергетическими и кинетическими характеристиками сольватированных электронов. Впервые методом нелинейной поляризационной спектроскопии комбинационного рассеяния обнаружено смещение частот колебаний молекул растворителя под влиянием сольватированного электрона. При взаимодействии сольватированного электрона и гидроксила, которые получают методом импульсного радиолиза, с ионами металлов обнаружены ионы металлов в необычных и неустойчивых состояниях окисления, исследованы их физические свойства и химические превращения (А. М. Бродский, А. В. Ванников, Л. И. Кришталюк, А. К. Пикаев).

Большое внимание было уделено изучению кинетических закономерностей различных электрохимических реакций, в частности многостадийных реакций с электрохимическими и химическими стадиями и реакций с участием комплексообразователей. Установление кинетических параметров и механизма реакций, используемых на практике, дало возможность значительно повысить их эффективность (П. И. Долин, В. В. Лосев, Л. И. Кришталюк, В. И. Кравцов). Показано значительное влияние адсорбции ионов и органических поверхностно-активных веществ на кинетику реакции и характер образующихся продуктов (Я. М. Колотыркин, З. А. Иофа, М. А. Лошкарев). Существенное развитие получил полярографический метод исследования, дано объяснение максимумов на полярографических кривых и особенностей этих кривых для необратимых реакций. Созданы новые разновидности полярографического метода. Разработана теория каталитических волн выделения водорода (Т. А. Крюкова, А. Г. Стромберг, С. Г. Майрановский, Х. С. Брайнина, Я. И. Турьян, Ю. С. Ляликов).

Работы по электрокатализу, начатые примерно 20 лет тому назад, являются логическим продолжением работ по электрохимической кинетике. Подробно изучены влияние структурных и химических факторов на активность различных катализаторов, применяемых в электрохимических реакциях, адсорбция и хемосорбция компонентов и реакции промежуточных продуктов, влияние адсорбции на кинетические и каталитические закономерности. Разработаны активные и стабильные катализаторы для различных электрохимических реакций, в том числе катализаторы

ры, применяемые в приборах, контролирующих состав окружающей среды (М. И. Темкин, В. С. Багоцкий, В. Е. Казаринов, М. Р. Тарасевич, А. Г. Пшеничников, Б. И. Подловченко, Ю. Б. Васильев).

Проведено подробное изучение образования окисных слоев на поверхности металлов и механизма явления пассивации металлов. Было показано, что во многих случаях пассивация вызывается не фазовыми окислами, а хемосорбированным кислородом (Я. М. Колотыркин, Б. В. Эршлер, И. В. Кротов, Б. Н. Кабанов, В. И. Веселовский).

В области физической химии ионных расплавов и твердых электролитов Советский Союз занимает ведущее положение в мировой науке. Изучены кинетика электрохимических процессов в расплавленных солях и электрокристаллизация из расплавленных солей, установлено строение двойного электрического слоя на границе расплавленный металл/электролит (С. В. Карпачев, О. А. Есин, Ю. К. Делимарский, А. В. Городыский, А. Н. Барабошкин, С. Ф. Пальгуев, Е. А. Укше).

Большое значение для расширения границ электрохимии имели работы по изучению физико-химических свойств как водных, так и неводных растворов электролитов, которые являются продолжением работ, начатых в начале века. Были установлены основные закономерности электропроводности неводных растворов и их связь с явлениями сольватации и комплексообразования. Определены электродные потенциалы в разных растворителях и закономерности ряда электрохимических реакций в них (Н. А. Измайлов, В. А. Плесков, М. И. Усанович, О. Я. Самойлов, Г. А. Крестов, Я. А. Фиалков, Ю. М. Кесслер).

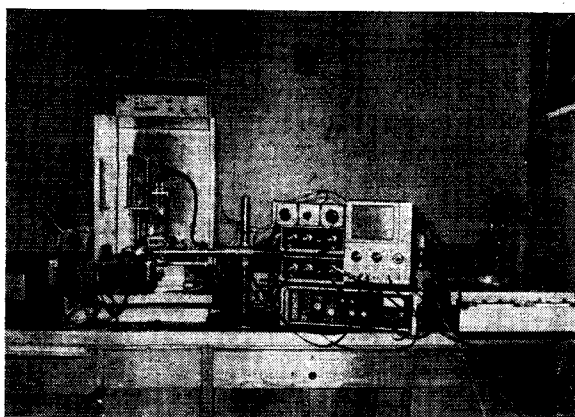


Рис. 16. Установка для слияния мембран. Слева — экспериментальная ячейка с микроскопом, справа — контрольная и регистрирующая аппаратура (Институт электроисследования процесса химии АН СССР)

Создана общая теория ионного обмена, на основании которой развиты представления о механизме возникновения потенциала в ионоселективных мембранах. Разработаны новые типы стеклянных электродов и ионоселективных электродов, которые находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства (Б. П. Никольский, М. М. Шульц).

Институты электрохимического профиля в сотрудничестве с другими научными учреждениями разрабатывают актуальные проблемы биологии и медицины. В последнее десятилетие получили развитие исследования в области биоэлектрохимии. Установлена роль белков как молекулярных генераторов электрических потенциалов (Ю. А. Овчинников, П. Г. Костюк). Разработаны новые электрохимические методы, позволяющие моделировать мембранные ферментные системы, способные к преобразованию энергии (В. П. Скулачев, М. А. Островский). Созданы лабораторные установки, которые дают возможность проводить комплексные исследования электрических свойств и структуры мембран. Подробно изучена электрическая стабильность мембран и разработана теория этого явления. Завершен цикл исследований индуцированного ионного транспорта через биологические мембраны и их модели (Ю. А. Чизмаджев, В. С. Маркин). На рис. 16 изображена установка для изучения

процесса слияния мембран. Она позволяет вести визуальный и электрический контроль процесса и осуществлять раздельную перфузию всех растворов, омывающих мембраны. На базе фундаментальных исследований по биоэлектрохимии начаты прикладные работы, в частности, по электростимулируемому слиянию липидных везикул и клеток.

Разработана и внедрена в промышленность принципиально новая технология получения и рафинирования металлов, сплавов, обработки металлических поверхностей, получения монокристаллов и др. Достигнут большой прогресс в области синтеза твердых электролитов и их практического использования. Создано новое направление в металлургии — пироэлектрометаллургия тяжелых металлов в ионных расплавах. Принципиально новые методы катодного и катодно-анодного рафинирования позволяют получать металл необходимой чистоты при малых затратах и высокой степени извлечения продуктов. Созданы теоретические основы применения поверхностно-активных органических веществ как фактора регулирования электродных процессов в ионных расплавах, разработана технология получения гальванопокрытий (Ю. В. Баймаков, Н. П. Федотьев, А. Л. Ротинян, Р. И. Агладзе, П. Ф. Антипин, Ф. А. Алабышев, В. П. Машовец, В. Л. Хейфец).

В области электроосаждения металлов была создана общая теория электрокристаллизации, предложен механизм выравнивающего и сглаживающего действия ПАВ, разработаны основы теории совместного разряда ионов с образованием сплавов. Получены важные данные по субструктуре, фазовому строению и физико-механическим свойствам гальванических слоев. Осуществлено широкое внедрение гальванических процессов в народное хозяйство. Изучен и нашел широкое применение химико-каталитический метод нанесения металлов на диэлектрик (Ю. Ю. Матулис, Р. М. Вишамирский, Б. А. Пурин, К. М. Горбунова, Н. Т. Кудрявцев, В. И. Лайнер, Г. С. Воздвиженский, Ю. М. Полукаров, М. В. Гудин).

Появление ряда теоретических и экспериментальных исследований было стимулировано необходимостью разработки топливных элементов, в которых осуществляется непосредственное превращение химической энергии в электрическую; это изучение механизма ионизации водорода и электровосстановления кислорода, явления электрокатализа, массообмена в пористых электродах. Опыт, накопленный в работах по водородокислородному топливному элементу, использован для того, чтобы найти способ уменьшения напряжения при электролизе воды. Достигнуты большие успехи и в разработке различных вариантов химических источников тока (Н. С. Лидоренко, О. К. Давтян, В. С. Багоцкий, Р. Х. Бурштейн, Н. В. Корвин, Л. Н. Джапаридзе).

Разработана количественная теория явлений массо- и теплопереноса в электрохимических системах, в частности в системах с концентрированными растворами и интенсивным массообменом (В. С. Крылов, Ю. А. Попов). Создана теория возникновения и распространения концентрационных волн в приэлектродных слоях движущихся растворов электролитов, которая нашла техническое воплощение в электрохимических преобразователях информации. Электрохимический сейсмоприемник и электрохимический гидрофон позволяют измерять соответственно смещение грунта и звуковое давление в водной среде в диапазоне инфразвуковых частот, лежащих ниже 10 Гц. Применение электрохимических преобразователей информации перспективно в сейсмометрии и инженерной сейсмологии (П. Д. Луковцев, Б. М. Графов, Р. Ш. Нигматуллин).

Созданы мощные хлорные электролизеры — ртутные и диафрагменные, которые по основным показателям находятся на уровне мировых стандартов. Освоен и широко внедряется отечественный вариант металлоокисных анодов. Разрабатывается и близок к промышленному внедрению процесс мембранного электролиза. Внедрена высокоэффективная технология производства ряда окислителей — хлоратов, перхлоратов, персульфата и др. Разрабатываются новые варианты эффективных элект-

тролизеров для производства водорода (В. В. Стендер, А. Л. Ротинян, Л. М. Якименко, В. И. Веселовский, Л. И. Кришталик, В. В. Лосев).

Создан анализатор качества воды цифровой потенциодинамический АКВЦ-ПД-02, основанный на электрокаталитическом принципе и предназначенный для проведения экспресс-анализов на содержание органических примесей в природных, питьевых, сточных и бытовых водах (рис. 17). С помощью прибора можно определять не только общее количество органических примесей (0,1—1000 мг/л), но и дифференцировать их по окисляемости (В. Е. Казаринов, Ю. Б. Васильев, О. А. Хазова).

Достигнуты значительные успехи в разработке процессов электрохимического получения органических веществ. Подробно изучены адсорбционные явления и механизм реакций с участием органических веществ в области высоких анодных потенциалов. На основе этих исследований организовано промышленное производство себациновой кислоты. Проведена оптимизация процессов катодной гидродимеризации и анодного галогенирования органических соединений. Налажено производство ряда полупродуктов для фармацевтической промышленности (И. Л. Кнунянц, А. П. Томилов, М. Я. Фиошин, В. А. Смирнов, В. Е. Казаринов, Г. Н. Фрейдлин, Я. П. Страдинь, Ю. П. Китаев, Ю. М. Тюрин, Л. А. Миркинд, Г. А. Тедорадзе, Л. Г. Феоктистов).

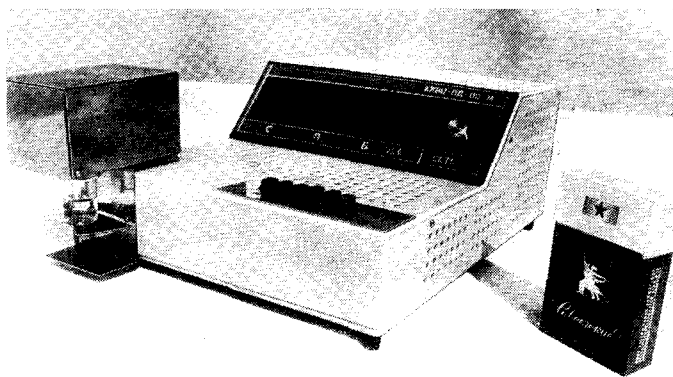


Рис. 17. Анализатор качества воды цифровой потенциодинамический АКВЦ-ПД-02 (Институт электрохимии АН СССР, г. Москва)

Широкое развитие получили работы по коррозионным процессам и борьбе с коррозией. Созданы теория многокомпонентных систем, содержащих различные по структуре и свойствам микросистемы металл/раствор, и теория сопряженных реакций. Выявлена роль комплексообразования и впервые экспериментально установлено непосредственное участие молекул воды в электрохимических стадиях растворения активных металлов. Показано, что наряду с электрохимическим может иметь место также чисто химический механизм растворения металлов.

Существенные результаты достигнуты в области теории создания ингибиторов коррозии. Проведены фундаментальные исследования по механизму коррозии, позволившие разработать эффективные ингибиторы типа ИФХАН, ИФХАНГАЗ для защиты оборудования нефтяной и газовой промышленности и новой техники (В. И. Спицын). Показана важная роль электрофизических свойств защитных пленок. Сформулированы принципы создания ингибиторов, способных одновременно предотвращать сероводородную коррозию, водородное охрупчивание и вспенивание адсорбентов в процессах очистки серы. Разработаны новые ингибиторы, защищающие сталь от кавитационного разрушения. Предложенные ингибиторы внедрены в промышленность.

Предложен новый принцип формирования коррозионностойких сплавов путем катодного легирования. Разработаны новые стали и сплавы,

стойкие к коррозии в агрессивных средах химических производств, в морских условиях, в субтропической атмосфере. Показана возможность прогнозирования скорости атмосферной коррозии методом ускоренных испытаний и по метеорологическим данным (Я. М. Колотыркин, Г. В. Акимов, Р. С. Амбарцумян, Н. Д. Томашов, И. Л. Розенфельд, В. В. Скорчеллетти, Л. Н. Антропов, В. П. Батраков, Ю. Н. Михайловский, И. К. Маршаков).

10. Химическая термодинамика

Важнейшими разделами современной химической термодинамики являются учение о химических равновесиях, термохимия, учение о растворах, физико-химический анализ, термодинамика поверхностных явлений. Развитие химической термодинамики в СССР опирается на научную основу, заложенную трудами русских ученых Г. И. Гесса, Д. И. Менделеева, В. Ф. Лугинина, И. А. Каблукова, Н. С. Курнакова, А. В. Раковского, Н. Н. Бекетова. В настоящее время исследования в области химической термодинамики стимулируются необходимостью решения таких задач, как исследование процессов горения, создание новых видов топлива, разработка производства новых материалов: полупроводников, особо твердых, жаростойких и других сплавов, особо чистых веществ, а также изучение термодинамических свойств и равновесий в различных многокомпонентных системах применительно к процессам разделения и очистки.

Обширные исследования в этих направлениях ведутся на кафедре физической химии химического факультета Московского государственного университета, в Институте высоких температур АН СССР, Институте химической физики АН СССР, Институте металлургии АН СССР, Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова, Институте физической химии АН УССР, в Московском химико-технологическом институте им. Д. И. Менделеева и других институтах. При этом широко применяются современные статистико-термодинамические методы расчета термодинамических свойств.

Значительное место занимают теоретические исследования. Разработана общая теория термодинамических потенциалов на основе статистической механики. Проведено уточнение основных понятий термодинамики и более строгое изложение ее теории, изучение необратимых процессов и анализ второго начала термодинамики (Г. А. Афанасьева-Эренфест, К. А. Путилов); разработана геометрическая термодинамика (А. Б. Млодзиевский). Вопросы термодинамики поверхностных явлений теоретически и экспериментально были развиты в СССР В. К. Семенченко и А. И. Русановым.

Изучено равновесие раствор — пар в сложных многокомпонентных системах (А. В. Сторонкин); развито учение о гетерогенных равновесиях в многофазных и многокомпонентных открытых системах в применении к геологическим процессам (Д. С. Коржинский).

В Советском Союзе в течение многих лет выполняется работа по систематизации данных по термодинамическим свойствам веществ, издаются справочники «Термодинамические свойства индивидуальных веществ» и «Термические константы веществ» (В. П. Глушко, Л. В. Гурвич, В. А. Медведев). В Институте высоких температур АН СССР завершается создание автоматизированного Банка данных по термодинамическим свойствам веществ для широкого интервала температур (100—20 000 К).

М. Х. Карапетьянц развил новое научное направление, которое занимается разработкой и применением предложенной им системы методов сравнительного расчета физико-химических свойств различных веществ; эти методы позволяют вычислять большое количество физических и физико-химических констант, имея в распоряжении ограниченное число исходных экспериментальных данных.

Основой термохимических исследований являлись систематические прецизионные измерения (М. М. Попов, С. М. Скуратов). На основе

экспериментального термохимического материала был сформулирован ряд закономерностей для определения теплот сгорания органических соединений, теплот образования неорганических соединений, теплот и энтропий образования кристаллических веществ (Д. П. Коновалов, А. Ф. Капустинский, А. М. Беркенгейм, В. А. Киреев).

Работы Я. И. Герасимова и его сотрудников посвящены важному разделу экспериментальной термодинамики — изучению жаропрочных сплавов, окислов металлов и полупроводниковых материалов. Разработан и успешно применяется ряд новых методов определения термодинамических величин при высоких температурах.

Завершено многолетнее исследование энтальпий сгорания и образования ареновых, циклопентадиеновых, карбонильных и смешанных соединений переходных металлов (И. Б. Рабинович).

Обнаружено и для ряда систем количественно исследовано новое явление ограниченной смешиваемости газовых фаз, а также изучена растворимость газов в жидкостях при повышенных давлениях (И. Р. Кричевский).

Проводятся теоретические и экспериментальные исследования массообмена при высоких скоростях потоков с целью разработки высокоинтенсивных процессов разделения смесей. Разработана система автоматизированного эксперимента по определению коэффициентов массоотдачи в газовой и жидкой фазах, включающая определение влажности газа и наличия газа в жидкости (Н. М. Жаворонков, В. А. Малюсов).

Проблема химических равновесий в сложных смесях при высоких температурах важна для многих разделов техники. Проведено экспериментальное исследование равновесий термического и каталитического крекинга углеводородов (А. В. Фрост, А. А. Введенский), разработаны методы термодинамического расчета процессов горения и взрывов (Я. Б. Зельдович, Ю. М. Шаулов). К этому же направлению относятся систематические расчеты термодинамических величин для газов при высоких температурах (И. Н. Годнев, Л. В. Гурвич, К. С. Краснов).

Исследование термодинамических функций для отдельных неорганических соединений, групп соединений, растворов и сплавов в связи с практическими проблемами, а также теоретическими обобщениями проводилось многими исследователями. Можно упомянуть работы А. Ф. Капустинского, Э. В. Брицке, В. А. Соколова, Н. К. Воскресенского, А. И. Вольского, А. А. Жуховицкого, В. А. Киреева, Г. В. Курдюмова, К. П. Мищенко, М. М. Попова, К. Г. Хомякова, Ан. Н. Несмеянова, А. М. Самарина, Н. В. Агеева, И. И. Корнилова, С. А. Шукарева.

Успешно развивалась термодинамика водных и неводных растворов (Г. А. Крестов, А. Ф. Воробьев). Значительный вклад в термодинамику сплавов внесли работы В. Н. Еременко, Г. М. Лукашенко, А. Г. Морачевского, Л. Ф. Козина. Термодинамике металлургических процессов посвящены исследования Н. А. Ватолина.

За последние годы выполнен большой цикл работ по химической термодинамике полупроводников, направленный на создание научных основ управляемого синтеза полупроводниковых материалов: выведены новые соотношения между термодинамическими величинами, созданы новые экспериментальные методы определения термодинамических характеристик веществ, разработаны пути их расчета и оценки (А. В. Новоселова, Я. И. Герасимов, Г. Ф. Воронин, В. М. Глазов, А. С. Пашинкин, Ф. А. Кузнецов, Б. А. Поповкин, В. П. Зломанов, В. Б. Лазарев, А. Р. Регель, Я. А. Угай).

11. Жидкое состояние вещества

Чистые жидкости и жидкие растворы с давних пор изучаются отечественной наукой. Широко известны классические работы Д. К. Чернова, Д. П. Коновалова, В. Ф. Алексеева, И. М. Сеченова, И. А. Каблукова, В. А. Плотникова, П. И. Вальдена, А. Н. Саханова, Б. В. Голицына, П. Ф. Шредера. В СССР исследования жидкого состояния вещества ак-

тивно ведутся во многих направлениях, тесно переплетаясь с другими областями знания.

Широко применяются методы физико-химического анализа, разработанные Н. С. Курнаковым, С. Ф. Жемчужным, Н. И. Степановым, В. Я. Аносовым и получившие дальнейшее развитие в трудах А. В. Новоселовой, Я. И. Герасимова, И. В. Тананаева, Г. Г. Уразова, А. А. Бергмана и многих других исследователей. Законы Д. П. Коновалова и законы М. С. Вревского служат основой теории и практики процессов дистилляции и ректификации. В ходе прецизионных работ была обнаружена ограниченная взаимная растворимость газов, тройные критические точки, ряд неожиданных свойств критических бесконечно разбавленных систем раствор — газ, прекращение диффузии в критической точке расслаивания (И. Р. Кричевский, П. Е. Большаков, Д. С. Циклис, Г. Д. Ефремова, Н. Е. Хазанова). Предложено уравнение растворимости газов в жидкостях при высоких давлениях и найдено его решение (И. Р. Кричевский, И. А. Казарновский, И. Л. Лейтес).

Фундаментальные исследования термодинамических и других свойств жидких диэлектриков, электронных и ионных расплавов осуществлены В. А. Кириллиным, А. Е. Шейндлиным, Ю. К. Делмарским, М. П. Вукаловичем, И. И. Новиковым, Я. И. Герасимовым, А. Р. Регелем, К. П. Гуровым, Г. А. Крестовым, Л. Р. Фокиным, А. К. Абас-Заде, Х. И. Амирхановым, А. М. Каримовым, В. М. Глазовым. Выполнены работы по получению сверхчистых жидкостей (Г. Г. Девярых, В. А. Михайлов). Изучено влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей (И. Б. Рабинович). Л. П. Филиппов систематически исследовал теплопроводность жидкостей и предложил более 40 методов расчета важных для практики свойств жидких веществ с помощью теории соответственных состояний.

Проведены теоретические и экспериментальные исследования гетерогенных равновесий с участием жидких фаз (А. В. Сторонкин, А. И. Русанов, А. Г. Морачевский, Н. П. Маркузин, М. М. Шульц, Н. А. Смирнова, В. Б. Коган).

К основным задачам теории жидкостей относятся установление связи между свойствами жидких систем и их строением, выяснение молекулярных механизмов процессов, которые самопроизвольно протекают в ходе теплового движения жидкостей или же возникают в жидких системах под влиянием внешних воздействий. Большое значение в решении этой задачи имели работы Я. И. Френкеля, обобщенные им в известной монографии «Кинетическая теория жидкостей». Я. И. Френкель рассмотрел вопрос об упорядоченности положений соседних молекул жидкостей, напоминающей упорядоченность в кристаллах. Развита теория теплового движения молекул жидкостей с помощью представления о броуновском перемещении твердых частиц (К. А. Валиев, Е. Н. Иванов).

Иной подход, опирающийся на методы статистической механики, был развит Н. Н. Боголюбовым. Исходя из простой модели газа или жидкости, состоящих из сферических частиц, которые взаимодействуют с помощью центральных аддитивных сил, Н. Н. Боголюбов вывел уравнения для корреляционных функций, определяющих взаимосвязь частиц. Это позволило развить молекулярную теорию свойств простых систем, подобных жидкому аргону, а также получить формулы Дебая в теории сильных электролитов. Ряд вариантов статистической теории жидких систем, основанной на указанной выше модели, были предложены в работах И. З. Фишера, А. А. Власова, А. Е. Глаубермана, С. В. Тябликова, Л. А. Ротта, И. Р. Юхновского, А. А. Адхамова, Г. А. Мартынова, Ю. П. Сырникова, Ю. М. Кесслера, Р. М. Юльметьева. Некоторые задачи статистической механики жидкостей рассмотрены А. М. Евсеевым с помощью методов молекулярной динамики.

Установлена связь между флуктуациями, фазовыми переходами второго рода и критическими явлениями (В. К. Семенченко). Существенный вклад в развитие этой проблемы с помощью метода подобия внесен в 70-х годах А. З. Покровским, В. Л. Паташинским, М. А. Анисимовым.

Фундаментальные исследования поверхностного натяжения и граничных слоев растворов неэлектролитов и электролитов выполнены П. А. Ребиндером, Б. В. Дерягиным, Е. Д. Шукиным, Н. В. Чураевым, А. И. Русановым, Г. И. Фуксом. Проведен цикл прецизионных измерений поверхностного натяжения жидких металлов и сплавов (В. К. Семенченко, С. Н. Задумин, П. П. Пугачевич, Н. Л. Покровский, Х. И. Ибрагимов).

Развитию исследований жидкого состояния вещества способствовало появление новых экспериментальных методов. Л. И. Мандельштам теоретически предсказал и Е. Ф. Гросс впервые обнаружил тонкую структуру изотропного рассеяния света в жидкостях. Найдена тонкая структура анизотропного рассеяния света (И. Л. Фабелинский). Эти работы позволили создать оптические методы изучения сверхбыстрых процессов в жидкостях.

Разработаны различные оптические методы изучения вещества и внесен большой вклад в молекулярную теорию жидких систем. Для изучения жидкостей используется метод ЭПР. Проведено изучение растворов методами диэлектрической радиоспектроскопии (О. А. Осипов).

Л. Ф. Верещагин разработал способы создания высоких и сверхвысоких давлений, что позволило получить ценные сведения о свойствах жидкостей при высоких давлениях.

В. И. Данилову принадлежат первые в нашей стране исследования структуры жидкостей с помощью рассеяния рентгеновских лучей. Эти работы были продолжены И. В. Радченко, А. Ф. Скрышевским.

Выполнены фундаментальные исследования вязкости всех основных видов жидких систем (А. И. Бачинский, А. З. Голик, Е. Г. Швидковский, Н. П. Руденко, Г. М. Панченков, В. М. Глазов).

Разработаны новые акустические методы и осуществлены экспериментальные и теоретические исследования акустических свойств чистых жидкостей и жидких растворов (И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, Б. Б. Кудрявцев, В. И. Илгунас, В. Ф. Ноздрев, А. Н. Бердыев, П. К. Хабибуллаев, Н. Б. Лежнев). Открыты и успешно исследуются звукохимические процессы в растворах (М. А. Маргулис).

М. И. Шахпароновым выполнены многочисленные оптические, термодинамические, радиофизические и акустические исследования жидких систем. Им созданы новые методы изучения взаимодействия молекул, механизмов медленных, быстрых и сверхбыстрых неколлективных и коллективных процессов, протекающих при тепловом движении жидких веществ (рис. 18). Развита молекулярная теория, раскрывающая смысл ряда феноменологических коэффициентов неравновесной термодинамики. Внесен вклад в теорию флуктуаций в растворах. Установлено существование фазовых переходов второго рода в жидких системах. Рассмотрен молекулярный механизм действия депрессорных присадок к моторным топливам и маслам (А. П. Гришин).

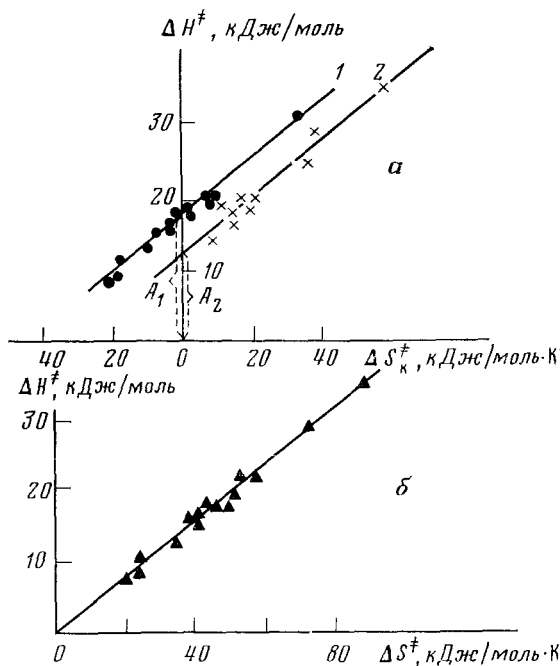
Работы в области водных и неводных растворов электролитов выполнены Л. А. Писаржевским, А. И. Бродским, В. А. Плесковым, А. И. Шатенштейну и М. А. Усановичу принадлежат важные исследования в области теории кислот и оснований.

Впервые введено представление об ионных парах в растворах электролитов и предложена их теория (В. К. Семенченко). Создана количественная теория термодинамических свойств растворов электролитов (Н. А. Измайлов). Выполнено исследование термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов (К. П. Мищенко, Г. М. Полторацкий). Изучению химии природных вод и методам их анализа посвящены работы О. А. Алекина.

В. А. Кирееву, А. Ф. Капустинскому, К. Б. Яцимирскому и Г. А. Крестову принадлежат исследования термодинамики и кинетики процессов, протекающих в растворах электролитов. Следует отметить циклы работ, выполненных Г. И. Микулиным, С. В. Горбачевым, С. И. Дракиным, Я. А. Фялковым, В. А. Михайловым, А. Б. Здановским, Ю. Я. Фялковым, С. П. Мискиджяном, Ю. А. Дядиным, И. А. Мирцхулава, В. В. Александровым.

Б. И. Никольский исследовал механизм процессов окисления и восстановления в растворах (оксидометрия). Обнаружена отрицательная гидратация ионов, рассмотрен ряд проблем, касающихся строения водных растворов (О. Я. Самойлов). Изучена кинетика процессов кристаллизации и испарения жидких систем (В. П. Скрипов, Е. И. Несис).

Рис. 18. Изокинетический эффект реакций разрыва (1) Н-связи и переноса (2) Н-связи в спиртах ROH: а — по оси абсцисс отложены кажущиеся энтропии активации ΔS_k^\ddagger соответствующих реакций; б — по оси абсцисс отложены истинные значения энтропий активации ΔS^\ddagger тех же реакций



В последние десятилетия интенсивно изучаются жидкие кристаллы, которые имеют большое прикладное и научное значение (Ю. В. Вульф, А. Б. Млодзеевский, А. В. Шубников, Б. К. Вайнштейн, В. Н. Цветков, И. Г. Чистяков, А. П. Капустин, С. А. Пикиц, М. М. Блинов).

Значительный вклад внесен советскими учеными в изучение квантовых жидкостей.

12. Адсорбция и хроматография

Адсорбционные явления играют важную, часто определяющую роль во многих процессах очистки, рекуперации, разделения веществ, в катализе, коррозии, при создании модифицированных полимерных композиций.

Фундаментальные работы русских ученых в дореволюционный период положили начало исследованиям адсорбции в СССР. Мировую известность приобрели обширные экспериментальные и фундаментальные теоретические исследования М. С. Цвета, А. А. Титова, Н. А. Шиловой, А. В. Раковского.

Большую роль в развитии современных молекулярно-кинетических представлений о теории адсорбции и капиллярной конденсации сыграли работы Н. Н. Семенова, Ю. Б. Харитона, А. И. Шальникова. Эти работы и пионерские исследования В. В. Ильина, В. В. Тарасова и В. К. Семенченко, посвященные созданию электрической теории адсорбции, послужили основой для развития в нашей стране исследований в области молекулярно-статистической теории адсорбции и теории межмолекулярных взаимодействий в адсорбционных системах (А. Н. Фрумкин, Б. В. Дерягин, Г. А. Мартынов, Д. П. Поткус, А. А. Лопаткин, А. В. Киселев, В. А. Бакаев, М. И. Темкин, А. И. Русанов, Ф. М. Куни, В. И. Шимулис, Е. Д. Шукин, А. А. Жуховицкий, В. К. Семенченко). Благодаря этим исследованиям не только углубились наши представления о явлении адсорбции, но и появилась возможность прогнозировать поведение адсорбционных систем.

Вопросы гидродинамики, массо- и теплопередачи в процессах адсорбции, ректификации и молекулярной дистилляции были предметом исследований Н. М. Жаворонкова.

Для исследования адсорбции при всех степенях заполнения методом численного эксперимента создан комплекс программ (Институт физической химии АН СССР, Институт физической и органической химии АН Груз. ССР, Тбилисский университет). Молекулярно-статистические расчеты констант Генри для адсорбции молекул в сочетании с экспериментальными значениями позволили разработать новый структурно-химический метод исследования веществ — хроматоскопию (Московский государственный университет, Институт химии и химической технологии АН Лит. ССР).

Сложность реальных адсорбционных систем и невозможность их расчета на основе только данных о межмолекулярных взаимодействиях требовала развития экспериментальных исследований и термодинамического подхода к их объяснению, а также разработки методов вычисления адсорбционного равновесия при минимальной эмпирической информации.

Моделирование элементарных актов взаимодействия жидкой и твердой фаз с помощью ЭВМ впервые позволило раскрыть молекулярный механизм и динамику смачивания и растекания и проследить участие молекул поверхностно-активных веществ в этих процессах (ИХФ АН СССР).

Наибольшие достижения связаны с работами М. М. Дубинина и сотрудников по созданию теории адсорбции, применимой для большинства практически важных адсорбционных систем. На основе минимальной эмпирической информации эта теория, названная «теорией объемного запоминания микропор», позволяет рассчитать адсорбционное равновесие в широком интервале температур и давлений для паров любых веществ. Подробно исследована адсорбция паров воды на активных углях при различных заполнениях. На основе кинетических характеристик процесса адсорбции получено уравнение для расчета динамической активности слоя активного угля по высоколетучим веществам. Это позволяет определять оптимальные размеры микропор для эффективного поглощения высоколетучих веществ в условиях высокого увлажнения адсорбентов.

Большой вклад в термодинамическую теорию адсорбции внесли работы А. И. Русакова, Б. П. Беринга, В. В. Серпинского, В. А. Бакаева, В. И. Шимулиса, А. А. Лопаткина, А. В. Киселева, К. В. Чмутова, О. Г. Ларионова, А. М. Толмачева, которые позволили не только вычислять термодинамические характеристики поведения адсорбционных систем, но и в ряде случаев предсказывать их поведение.

В последние годы на основе термодинамики растворов с использованием модели вакансионного раствора Б. П. Берингом и В. В. Серпинским развита теория адсорбции индивидуальных газов и газовых смесей, получившая название осмотической теории адсорбции. Теория дает строгое уравнение состояния адсорбционной фазы и уравнения изотермы адсорбции; позволяет предсказывать поведение адсорбционной системы в широком диапазоне температур и давлений; по изотерме, измеренной при одной температуре, предсказывать адсорбцию смеси веществ по изотермам адсорбции индивидуальных компонентов; находить зависимость деформации сорбентов от сорбированного количества вещества.

На основе экспериментальных исследований адсорбции индивидуальных паров и растворов развит термодинамический метод предсказания характера адсорбции растворов на основе изотерм адсорбции индивидуальных компонентов (К. В. Чмутов, О. Г. Ларионов, А. М. Толмачев, А. В. Киселев). Проведены фундаментальные исследования теплоемкостей адсорбционных систем, позволившие найти закономерности двухмерной конденсации в адсорбированном слое (А. В. Киселев, Г. И. Березин).

Работы Н. А. Шилова и его школы по исследованию адсорбции растворенных веществ на угле впервые показали присутствие на угле окис-

лов различной химической природы; в этих работах впервые был доказан ионообменный характер адсорбции электролитов на угле (М. М. Дубинин, Л. К. Лепинь, К. В. Чмутов). Эти исследования положили начало двум новым направлениям в изучении и применении адсорбционных процессов — химии поверхности и ионному обмену на синтетических материалах.

В области химии поверхности благодаря работам А. В. Киселева создан ряд новых перспективных адсорбентов с заданными свойствами. Это направление успешно развивается в работах И. Е. Неймарка, А. А. Чуйко, В. А. Тертых. Для исследования химии поверхности углей и адсорбции растворенных веществ предложен быстрый и информативный полярографический метод (В. Ю. Глущенко). В. И. Гольданский и И. Е. Неймарк использовали для исследования кремнеземных адсорбентов масс-спектрографию. Весьма плодотворным для изучения адсорбции и гетерогенного катализа оказался метод парамагнитного зонда (В. Б. Голубев, Е. В. Лунина, А. К. Селивановский).

Адсорбционные и каталитические свойства адсорбентов и катализаторов во многом определяются их структурой, величиной и размером пор. На основании фундаментальных исследований в этой области предложена классификация адсорбентов в соответствии с их пористой структурой и показаны различия в характере адсорбции на адсорбентах разных типов. Исследования в этой области проводятся школами М. М. Дубинина, А. В. Киселева, Т. Г. Плаченова, Г. К. Борескова, М. И. Темкина, И. Е. Неймарка, Р. Х. Миначева. Создана теория корпускулярного строения гелеобразных адсорбентов; на ее основе предложены методы направленного изменения пористой структуры силикагелей (А. В. Киселев, Ю. С. Никитин). Разработаны методы изучения гелеобразования вторичной пористой структуры адсорбентов и исследована структура различных марок углей (Т. Г. Плаченов).

Проведенные фундаментальные исследования послужили основой для разработки различных типов адсорбентов и катализаторов. Новые методы получения практически важных минеральных адсорбентов разработаны А. В. Агафоновым и М. А. Калико. Благодаря работам М. М. Дубинина, Г. В. Цицишвили, С. П. Жданова, И. Е. Неймарка, Б. А. Липкинда, Я. В. Мирского, Л. И. Пигудовой, Н. Ф. Мегедь в СССР организовано производство синтетических цеолитов — важнейшего сырья для создания катализаторов и одного из наиболее интересных типов адсорбентов. В. М. Чертов создал теорию гидротермального синтеза минеральных сорбентов, что позволило создать минеральные адсорбенты различной пористой структуры. И. В. Гребенщиковым открыты пористые стекла. Последующие работы С. П. Жданова и Д. П. Добычина позволили разработать методы направленного регулирования структуры этих адсорбентов. Т. Г. Плаченов и его сотрудники разработали способы получения углеродных молекулярных сит.

В последние годы исследования в этой области направлены на получение адсорбентов с заданными свойствами. В Институте химии силикатов АН СССР изучены закономерности синтеза высококремнистых цеолитов из доступных исходных реагентов, в Кольском филиале АН СССР предложена безотходная высокоэффективная технология получения высококремнистого цеолита — эрионита. На основе высококремнистых цеолитов разработана новая группа катализаторов, которые позволяют осуществлять селективный гидрокрекинг средне- и высококипящих нефтяных фракций, расширяющий ресурсы для получения реактивных топлив.

Наряду с этим потребность страны в сорбентах для нефтяной, химической и пищевой промышленности обусловила широкий размах научно-исследовательских работ по изучению природных высокодисперсных минералов и по применению их в качестве адсорбентов и катализаторов.

Выполнены систематические исследования адсорбционных свойств и структуры природных адсорбентов дальневосточного и сибирского месторождений (В. Т. Быков), волжских отбеливающих земель (Н. Н. Грязев, С. М. Раховская, Ф. А. Слисаренко), разрабатываются методы повыше-

ния адсорбционных свойств глин Украины (Ф. Д. Овчаренко, Ю. И. Тарасевич, Н. Г. Таран). Исследования адсорбционно-структурных характеристик грузинских бентонитовых глин показали возможность их применения для очистки и осушки нефтепродуктов и для хроматографического разделения углеводов (А. А. Твалчрелидзе, Г. В. Цицишвили, С. С. Филатов, М. С. Миравишвили). Для ряда глин Молдавии выявлены отбеливающие свойства в отношении нефтепродуктов и растительных масел (П. К. Мигаль, М. А. Кердиваренко). Проведена паспортизация и разработаны методы активации глин Узбекистана (В. И. Ездаков, Л. Б. Смолина, Н. Д. Рябова, Э. А. Арипов, К. С. Ахмедов), Казахстана (Ш. Б. Батталова). В Азербайджанской ССР природные сорбенты получили широкое внедрение в нефтехимической промышленности республики благодаря исследованиям З. Г. Зульфугарова и сотрудников, которые установили связь между химическим составом, условиями активации и физико-химическими свойствами естественных активированных глин и их адсорбционной и отбеливающей способностью.

Ионный обмен, являющийся одним из видов хемосорбции, играет важную роль в природе и давно использовался для практических нужд. Уже в 1909 г. Н. Н. Зимин использовал ионообменные фильтры для умягчения воды.

Благодаря работам Б. П. Никольского, Е. Н. Гакова, К. В. Чмутова, П. П. Назарова, Н. Н. Мосториной, Б. Н. Ласкорина, М. М. Сснявина, С. Ю. Еловича, В. П. Мелешко, В. А. Пасечника, Г. В. Самсонова, В. И. Парамоновой, С. Е. Бреслера, Е. М. Савицкой, В. П. Брунса, В. И. Горшкова, А. М. Толмачева, К. М. Салдадзе, Ю. А. Кокотова, Н. И. Николаева, В. Д. Копыловой, В. С. Солдатова развиты теоретические представления в области ионного обмена, позволяющие широко использовать иониты в народном хозяйстве. Трудами И. П. Лосева, Е. Б. Тростянской, А. С. Тевлинова, А. Б. Даванкова, А. Б. Пашкова, Б. Н. Ласкорина, К. М. Салдадзе создана промышленность ионообменных смол и мембран, обеспечивающая нужды народного хозяйства в этих материалах. В последние годы усилия исследователей направлены на создание материалов с повышенной селективностью, улучшенными кинетическими свойствами, повышенной радиационной устойчивостью.

Одним из наиболее важных применений адсорбционных явлений является их использование для разделения веществ, которое обычно осуществляется в динамическом, т. е. хроматографическом режиме.

Теоретические основы хроматографического разделения развиты в работах М. М. Дубинина, А. А. Жуховицкого, О. М. Тодеса, К. В. Чмутова, Е. Н. Гапона, С. З. Рогинского, В. В. Рачинского. Созданы математические модели динамики сорбции, позволяющие производить математическое моделирование процессов разделения, развита теория разделения в движущемся и кипящем слое. Математическое моделирование процессов кинетики ионообменной сорбции разработано в работах Б. Н. Ласкорина и его сотрудников, К. В. Чмутова и А. И. Калиничева, П. Е. Тулупова, Г. А. Чикина, И. О. Богатырева.

Результаты этих работ использованы при оптимизации разделения церия и европия, очистки алкилата в производстве алкилбензола, при получении высокофруктозных спиртов.

Создан ряд новых вариантов хроматографии — хроматография в тонких слоях (М. С. Шрайбер, А. В. Андреев). Коллективом ученых СО АН СССР предложен метод капиллярной жидкостной хроматографии, который обладает эффективностью, не уступающей обычной высокоэффективной жидкостной хроматографии и позволяющей экономить материалы и анализировать чрезвычайно малые количества веществ. А. А. Жуховицкий и Н. М. Туркельтауб развили хроматермографический и теплодинамический методы, метод хроматографии без газа-носителя, хроматодистилляцию, метод многократного термоадсорбционного концентрирования, позволяющий в сотни раз обогащать примеси в смеси и за счет этого увеличивать чувствительность и точность анализов микропримесей. Чрез-

вычайно эффективным методом анализа стереоизомеров является метод лигандообменной хроматографии (В. А. Даванков).

Получили дальнейшее развитие методы газовой хроматографии (В. Г. Березкин, М. С. Вигдергауз).

Созданы оригинальные методы получения высокоэффективных стеклянных капиллярных колонок (Э. А. Мистрюков, Б. А. Руденко). Предложена термодинамическая трактовка полярности и селективности сорбентов газовой хроматографии, успешно разработаны газо-хроматографические методы идентификации компонентов запаха (Р. В. Головня). Вопросам разделения сложных смесей методом циркуляционной хроматографии посвящены работы В. П. Чиждова; методы газовой экстракции в хроматографическом анализе развиты в работах Б. В. Иоффе; теоретические и экспериментальные работы по использованию хроматографии для промышленного разделения компонентов выполнены К. И. Сакодынским. Изучению и проведению химических реакций в газо-хроматографическом режиме посвящены работы М. И. Яновского; вопросам использования цеолитов в газовой хроматографии посвящены работы Г. В. Цицишвили, Т. Г. Андроникошвили, А. В. Киселева; исследуются методы корреляционной хроматографии, позволяющие в сотни раз повысить чувствительность определений, Э. А. Кюллик.

В последние годы наиболее быстрыми темпами развивается высокоэффективная жидкостная хроматография, которая наряду с рентгеноструктурным анализом, ультрацентрифугированием и электронной микроскопией обеспечила все наиболее крупные успехи молекулярной биологии (Б. Г. Беленький, А. Н. Вульфсон, Г. Г. Васяров). Метод нашел широкое применение для анализа резиновых композиций (Е. Л. Стыскин), анализа олигомеров и полимеров (С. Г. Энтелис, А. И. Кузаев, Д. Д. Новиков, Б. Г. Беленький, Э. С. Ганкина). Хроматографические методы применяются для анализа объектов окружающей среды (М. М. Сенявин, Г. В. Головкин), при анализе и регулировании нефтехимических производств (В. Г. Березкин, В. Н. Липавский), в пищевой промышленности (К. М. Олышанова, Н. В. Макаров), в медицине (З. А. Зурабашвили); разработаны хроматографические методы диагностики ряда заболеваний (Р. Т. Тогузов).

Развитие теоретических и экспериментальных работ в области сорбции и хроматографии стимулирует аналитическое приборостроение.

Освоен серийный выпуск новых моделей хроматографов типа «Цвет» и «Биохром».

Разработан и создан аналитический жидкостный хроматограф для анализа природных и синтетических соединений.

Созданы высокочувствительные лазерные аэрозольные спектрометры. Завершена разработка аппаратуры для исследования динамики сорбции многокомпонентных систем.

Расширяются области применения хроматографии; она все больше становится методом препаративного и промышленного разделения сложных смесей. Методы хроматографии используются для промышленного выделения и очистки лекарственных препаратов (Г. В. Самсонов, В. А. Пасечник, Ю. В. Шостенко); для разделения редкоземельных, трансурановых и щелочно-земельных металлов (К. В. Чмутов, П. П. Назаров); для очистки и разделения нефтепродуктов (Л. С. Кофман, С. З. Левинсон, Д. И. Орочко, И. А. Михайлов, О. Г. Ларионов); для очистки пищевых продуктов (Г. А. Чикин); для очистки сточных вод, извлечения цветных металлов (Г. А. Чикин, В. Д. Копылова, Н. Н. Маторина); для опреснения воды (К. М. Салдадзе, А. Я. Шаталов); для разделения цветных металлов (Б. Н. Ласкорин, Е. И. Казанцев); для выделения белков, ферментов, олигопептидов (Г. В. Самсонов, В. А. Пасечник).

В связи с этим возрастает интерес к организации высокопроизводительных непрерывных процессов разделения в движущихся слоях (В. И. Горшков), на вращающейся колонке (К. В. Чмутов, А. Я. Пронин), к решению проблем повышения эффективности колонн большого диаметра (К. И. Сакодынский).

13. Коллоидная химия

В начале XX века систематические исследования устойчивости дисперсных систем проводятся А. В. Думанским — основателем первой самостоятельной коллоидно-химической лаборатории.

После Великой Октябрьской социалистической революции создаются крупные центры в области коллоидной химии в Академии наук СССР, отраслевых институтах, ВУЗах. Важные исследования были выполнены Н. П. Песковым, И. И. Жуковым, С. М. Липатовым, А. И. Рабиновичем, А. Н. Фрумкиным, П. А. Ребиндером, Д. Л. Талмудом, Б. В. Дерягиным. Благодаря этим исследованиям и особенно работам П. А. Ребиндера формировалась современная коллоидная химия как наука об особых свойствах веществ, обусловленных дисперсным гетерогенным состоянием, имеющем универсальное значение в природе и в технологических процессах, и об определяющей роли поверхностных явлений, в дисперсных системах.

Советским ученым принадлежит ведущая роль в создании современного учения об устойчивости дисперсных систем. Н. П. Песковым сформулированы представления о кинетической и агрегативной устойчивости коллоидов в зависимости от степени их дисперсности, кинетических и адсорбционных свойств (Н. П. Песков). Впервые осуществлено измерение сил молекулярного притяжения, сопоставление которых с силами отталкивания диффузных слоев противоионов позволило построить строгую количественную теорию устойчивости и электролитной коагуляции гидрофобных золей (Б. В. Дерягин, Л. Д. Ландау).

П. А. Ребиндером и его учениками В. И. Лихтманом, Г. В. Карпенко, Е. Д. Щукиным, Ю. В. Горюновым, Н. В. Перцовым установлены молекулярные механизмы и условия проявления «эффекта Ребиндера» — явления адсорбционного облегчения разрушения, деформации, диспергирования и механической обработки твердых тел вследствие понижения поверхностной энергии на границе твердого тела с поверхностно-активной средой; показаны общий характер этого явления и его широкая распространенность в геологических процессах.

П. А. Ребиндеру и его школе принадлежат экспериментальные и теоретические исследования процессов получения и регулирования устойчивости дисперсных систем, а также новые представления о лиофильных коллоидах как термодинамически устойчивых, самопроизвольно образующихся дисперсных системах. Непосредственно измерены силы сцепления между частицами, находящимися в различных средах, в зависимости от лиофильности системы, т. е. интенсивности межфазного взаимодействия; даны количественные оценки энергии прилипания и на этой основе развита термодинамическая теория перехода от устойчивости к коагуляции и образованию структуры (Е. Д. Щукин).

Учение о поверхностных силах, строении граничных слоев жидкости и расклинивающем давлении развито Б. В. Дерягиным. Представления о различных составляющих расклинивающего давления широко применяются для расчета устойчивости пленок и коллоидов, решения проблем мембранного разделения. На их основе предложена новая теория равновесия и течения незамерзающих прослоек и пленок воды в мерзлых грунтах (Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев). Новые данные о строении граничных слоев воды в дисперсиях ряда силикатов получены методами ЯМР и ЭПР (Ф. Д. Овчаренко, Ю. И. Тарасевич, В. В. Манк).

Электроповерхностные явления в тонкопористых мембранах и других дисперсных системах детально изучены в работах И. И. Жукова и сотрудников. Теория неравновесных электрокинетических явлений разработана С. С. Духиным; совместно с Б. В. Дерягиным им создана теория новых электроповерхностных явлений — диффузиофореза, капиллярного осмоса.

Существенный вклад сделан советскими учеными в создание учения об образовании пространственных структур — трехмерных сеток частиц в концентрированных дисперсных системах, определяющих их механиче-

ские (реологические) свойства. П. А. Ребиндер впервые сформулировал представления о качественном различии коагуляционных контактов между частицами в тиксотропных суспензиях, пастах, порошках и фазовых контактов в конденсационно-кристаллизационных структурах.

На основе фундаментальных исследований структурообразования в дисперсных системах и влияния среды на силы сцепления между частицами и прочность твердых тел создана новая крупная область современной коллоидной химии — физико-химическая механика, которая разрабатывает научные основы обеспечения требуемой структуры и необходимых механических свойств широкого круга материалов (П. А. Ребиндер); на ее базе построена современная теория твердения минеральных вяжущих веществ (Е. Е. Сегалова, А. Ф. Полак, В. Б. Ратинов) и разработана оптимальная технология их применения в строительных материалах, развиты научные принципы интенсификации технологических процессов в концентрированных дисперсных системах (Н. Б. Урьев).

Большое развитие получила коллоидная химия дисперсных минералов: изучены ионообменные свойства глин, цеолитов и почв, разработаны методы и технология получения на основе природных минералов катализаторов, сорбентов, наполнителей полимерных материалов, а также способы управления структурой промывочных буровых растворов, керамических масс, почв и грунтов.

Современные методы и приборы для всестороннего изучения реологических характеристик структурированных дисперсных систем разработаны М. П. Воляровичем, А. А. Трапезниковым, Г. В. Виноградовым.

В области физико-химии аэродисперсных систем в работах И. В. Петрянова-Соколова созданы количественные методы экспериментального исследования дисперсности аэрозолей, решен ряд проблем, касающихся их электрических свойств. Важные исследования условий образования и коагуляции дымов и туманов, путей управления этими процессами, разработка методов контроля и способов очистки газов от взвешенных частиц выполнены В. А. Федосеевым, Н. А. Фуксом, Я. И. Коганом, А. Г. Амелиным, Б. В. Дерягиным, П. С. Прохоровым.

Новым направлением в синтезе алмаза являются предложенные Б. В. Дерягиным и Д. В. Федосеевым методы, основанные на фазовых переходах в тонких углеродных слоях.

В связи с широким внедрением в различные области народного хозяйства поверхностно-активных веществ (ПАВ) интенсивно развивалась физико-химия и технология ПАВ. Развита представления о существовании ряда принципиально различных механизмов их действия, определяемых строением граничащих фаз и молекул ПАВ и условиями их адсорбции (П. А. Ребиндер, А. Б. Таубман, Е. Д. Шукин). Успешно развивалась коллоидная химия неводных растворов ПАВ (Г. И. Фукс).

Получила всестороннее развитие коллоидная химия полимеров. Разработаны новые эффективные методы наполнения полимеров дисперсными минералами и волокнами (Н. С. Ениколопов, Ф. Д. Овчаренко, Ю. С. Липатов, С. С. Воюцкий, В. Н. Кулезнев); синтезированы и нашли широкое применение разнообразные полимерные поверхностно-активные вещества — эффективные регуляторы свойств дисперсных систем (К. С. Ахмедов); отлично зарекомендовали себя металлополимерные материалы и покрытия (Э. М. Натанзон, Ю. Ф. Дейнега, З. Р. Ульберг). Коллоидные свойства белковых веществ изучали А. Г. Пасынский и В. А. Пчелин; получены новые данные об устойчивости межфазных пленок белков — моделей биомембран (В. Н. Измайлова).

А. И. Русановым выполнены фундаментальные исследования по термодинамике поверхностных явлений.

Детальные исследования в области коллоидной химии торфа (М. П. Волярович, И. И. Лиштван, Н. В. Чураев, Н. И. Гамаюнов) и угля (Р. И. Кучер, В. С. Веселовский) создали предпосылки для эффективного использования этого ценного природного сырья в различных областях техники.

Достижения коллоидной химии находят эффективное применение во многих отраслях народного хозяйства: в химической и нефтедобывающей промышленности, в пищевой промышленности, промышленности синтетического каучука и резин, технологии силикатов, пластмасс, лакокрасочных покрытий, горнодобывающей и горнохимической промышленности, при получении смазочных материалов и смазочно-охлаждающих жидкостей, в смежных областях биологии, геологии, метеорологии, медицины, сельского хозяйства, а также в разработке действенных мер защиты окружающей среды: водоочистке, улавливании пыли на предприятиях и в шахтах, закреплении и обессоливании почв.

III. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Крупный вклад внесли советские химики-органики в развитие мировой органической химии. К числу первых научных направлений в области органической химии в советский период следует отнести работы по химии ацетиленовых, алленовых и диеновых углеводородов; по каталитическим превращениям углеводородов; по созданию синтетического каучука; по химии фосфорорганических соединений; по химии природных соединений (терпены и терпеноиды, алкалоиды и углеводы). Выполнены систематические исследования в области органического синтеза (А. Е. Фаворский, Н. Я. Демьянов, В. В. Марковников, Н. Д. Зелинский, С. Н. Реформатский, В. Е. Тищенко, В. В. Челинцев), металлорганической химии (А. Н. Несмеянов). Были проведены исследования растительных и животных продуктов; синтезированы органические соединения для промышленных и медицинских целей (дубители, растительные краски, алкалоиды, гликозиды). Эти работы заложили необходимый фундамент для развития промышленности органического синтеза (каучук, пластмассы, красители, переработка нефти и нефтепродуктов, органические удобрения, фармацевтические препараты). В дальнейшем успешно и во все возрастающих масштабах развивались все главные направления органической химии.

1. Физическая органическая химия

Существенное развитие получила электронная теория химического строения. Выявлены зависимости между характеристиками валентного состояния атома углерода и параметрами химических связей. В области элементоорганической химии вскрыты особенности взаимодействия различных связей элемент — углерод с соседними ненасыщенными фрагментами молекул. Изучены особенности строения и химические свойства небензольных ароматических систем. Установлены количественные зависимости между реакционной способностью и строением органических молекул. Расширены теоретические основы описания явлений таутомерии и открыты новые типы таутомерных превращений. Сформулированы представления о процессах с переносом реакционного центра, в которых отчетливо проявляется двойственная реакционная способность (А. Н. Несмеянов, А. Е. Арбузов, Б. А. Арбузов, Б. А. Казанский, М. И. Кабачник, А. Е. Порай-Кошиц).

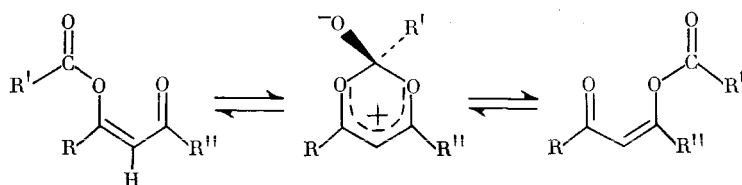
Еще в 1934 г. А. Е. Арбузов и А. И. Разумов предсказали возможность существования триадной фосфорил-оксилидной таутомерии, аналогичной кето-енольной таутомерии. Недавно фосфорил-оксилидная таутомерия обнаружена в растворах третичных фосфиноксидов (Т. А. Мастрюкова, Э. И. Федин, Ю. Т. Стручков). Открыт и изучен новый вид таутомерии — диадная фосфор-углеродная таутомерия.

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 методом спектрополяриметрии была обнаружена амид-имидольная таутомерия,

исследовано равновесие таутомерной 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 кольчато-цепной таутомерии с участием амидной группы, предложил изотопный метод, позволяющий отличить таутомерию от двойственной реакционной способности. Этим методом удалось, например, зафиксировать высокую скорость таутомерных превращений диазоминобензола, объясняющую специфику триазеновой системы.

Для выяснения природы keto-енольной таутомерии 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. Выявлена и тщательно исследована ацилотропная таутомерия енолацилатов 1,3-дикетонов (В. И. Минкин, Ю. А. Жданов, Л. П. Олехнович):



Получены стабильные енолы пространственно незатрудненных монокарбонильных фторорганических соединений (И. Л. Кнунянц). В отличие от нефторированных аналогов, энергетический барьер для превращения в keto-форму стабильных енолов весьма значителен. Установлено отсутствие таутомерии для этих соединений.

Изучено явление увеличения электрофильности слабых электрофилов под действием сильных электролитов (Н. С. Зефилов, И. В. Бодриков). Это явление, названное доппинг-эффектом, использовано для построения оригинальных каркасных структур. Созданы новые методы синтеза ковалентных перхлоратов и трифлатов, представляющих практический интерес для медицины.

Предложены способы генерирования и изучения свойств и превращений активных промежуточных частиц органических реакций — радикалов, нон-радикалов, карбенов, карбеноидов, карбкатионов, карбанионов. Обнаружены реакции стабильных радикалов, протекающие без участия свободной валентности. Созданы расчетные и экспериментальные методы и определения электронного строения свободных радикалов, карбенов и других реакционноспособных промежуточных частиц (О. М. Нефедов).

Созданы органические парамагнетики из класса стабильных радикалов нитроксильного ряда; изучены их реакции, протекающие без участия свободной валентности и разработаны теоретические основы их использования в науке и технике (М. Б. Нейман, Л. Б. Володарский, Э. Г. Розанцев, А. Л. Бучаченко).

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.

Развито новое направление — металлокомплексное инициирование радикальных реакций на основе карбониллов металлов VI, VII и VIII групп (Р. Х. Фрейдлина). Установлен радикальный характер инициирования и идентифицированы радикалы, образующиеся на этой стадии. При изучении распада металлоорганических соединений вольфрама и молибдена, в результате которого возникают карбеновые частицы, активные в процессах метатезиса олефинов и раскрытия циклоолефинов, также установлено образование карбиновых и карбидных комплексов (Б. А. Долгоплюс). Найден новый тип свободно-радикальной теломеризации, приво-



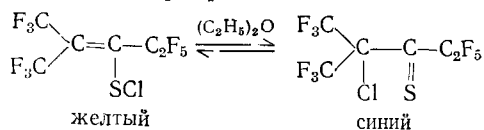
Рис. 19. Институт химии АН СССР, г. Горький

дящий к практически важным ω -непредельным карбонильным соединениям (Г. И. Никишин).

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 изопропенилциклобутана в 1,1-диметилциклопентен-2 и 1,2-диметилциклопентен-1 явилось интересным примером перегруппировки Вагнера — Наметкина. И. Н. Назаров распространил представления о перегруппировке Фаворского на вторичные и третичные полиеновые 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. Фаворская). Обратная, аллен-ацетиленовая изомеризация описана А. А. Петровым. Механизм открытой А. Е. Фаворским ацилоиновой перегруппировки α -кетолов был подтвержден Т. И. Темниковой. Перегруппировки α -оксальдегидов в кетоспирты и α -гликоли изучены С. Н. Даниловым и Э. Д. Венус-Даниловой.

Открыты перегруппировки радикалов с перемещением атома хлора, тильной группы и атома водорода (А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина). Детально изучено явление хлоротропии:



Обстоятельно исследованы закономерности электрофильного замещения у насыщенного атома углерода для ртути- и оловоорганических соединений. Создана полярографическая шкала кислотности СН-кислот. Определен вклад свободных ионов и ионных пар различного типа в реакциях щелочных солей СН-кислот, найдена линейная зависимость между логарифмами констант скоростей реакций карбанионов (в том числе амбидентных анионов) и значениями pK_a соответствующих кислот RH (О. А. Реутов, И. П. Белецкая, Ю. Г. Бундель, К. П. Бутин).

Результаты исследований активных промежуточных частиц дали возможность получать качественное, а в ряде случаев — количественное описание сложных органических реакций, протекающих с их участием, и существенно расширить возможности синтетической органической химии.

Примерами этого могут служить создание метода «ионного гидрирования» органических соединений, характеризующегося высокой избирательностью, и создание новых процессов с использованием карбенов и карбеноидов.

Предложена реакция некаталитического селективного гидрирования двойных связей силанами в кислых растворах (реакция ионного гидрирования). В результате гидрирования тиофенов в мягких условиях получаются с высокими выходами обычно труднодоступные тиофаны, обладающие важными физиологическими (например, биотин) и антиокислительными свойствами (Д. Н. Курсанов, З. Н. Парнес, В. Н. Сеткина, З. В. Тодрес). Реакция ионного гидрирования использована, например, при синтезе тетрагидропиранов (перспективные растворители, не образующие перекисей), полном синтезе стероидов, эстранового ряда (Д. Н. Курсанов, З. Н. Парнес, Г. И. Болестова, Н. М. Лойм, М. И. Калинин, Г. Д. Коломникова, В. А. Цыряпкин, Ю. И. Ляховецкий, В. И. Зданович).

Выяснен механизм окислительных превращений полиметилированных ароматических соединений при взаимодействии их с электрофильными реагентами в сильно кислых средах. Смещение 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 для некоторых типов полимерных систем) (В. А. Коптюг).

В большом числе работ по изучению реакционной способности и механизма реакций применяется метод корреляционных уравнений (В. А. Пальм, Ю. А. Жданов, А. И. Коновалов, В. И. Минкин). Дано корреляционное уравнение для описания в широком интервале реакционной способности таких практически важных реакций, как бромирование и нитрование ароматических соединений. Найдены корреляционные уравнения, описывающие влияние замещенного гетероцикла на реакционный центр и позволяющие рассчитывать σ -константы заместителей (В. П. Мамаев).

Исследован механизм реакции самоокисления—самовосстановления альдегидов (реакция Канинцаро) в щелочных средах. При анализе кинетических данных использована функция щелочности, которая является мерой способности среды ионизировать молекулу слабой кислоты (М. И. Винник).

Существенные результаты получены при изучении стереохимии органических молекул (А. П. Терентьев, В. М. Потапов). Разработаны способы установления пространственного строения молекул с помощью различных физических методов исследования. Предложен метод, позволяющий на основе данных о геометрии молекулы определить и охарактеризовать минимальным числом параметров конформацию цикла, количественно описать искажения циклических фрагментов молекул и сравнить форму циклов, входящих в различные молекулы (Н. С. Зефилов, В. А. Палюлици). На рис. 20 приведена сфера, построенная в координатах складчатости и представляющая все возможные конформации шестичленных циклов.

Открыто и изучено явление хиральности атома азота в азиридинах (С. А. Гиллер, Р. Г. Костяновский).

Получена обширная информация в области стереодинамики органических молекул. Изучены влияние стерических факторов на скорости реакций и возможности изменения направления и скоростей реакций под влиянием высокого давления. Исследования в области пространственно-затрудненных фенолов привели к созданию научных основ подбора и использования стабилизаторов органических материалов (В. В. Ершов).

Обнаружено индуктивное влияние дипольных заместителей в органических молекулах на поляризуемость окружающих связей, т. е. на подвижность их электронных облаков (Б. А. Арбузов, А. Н. Верещагин).

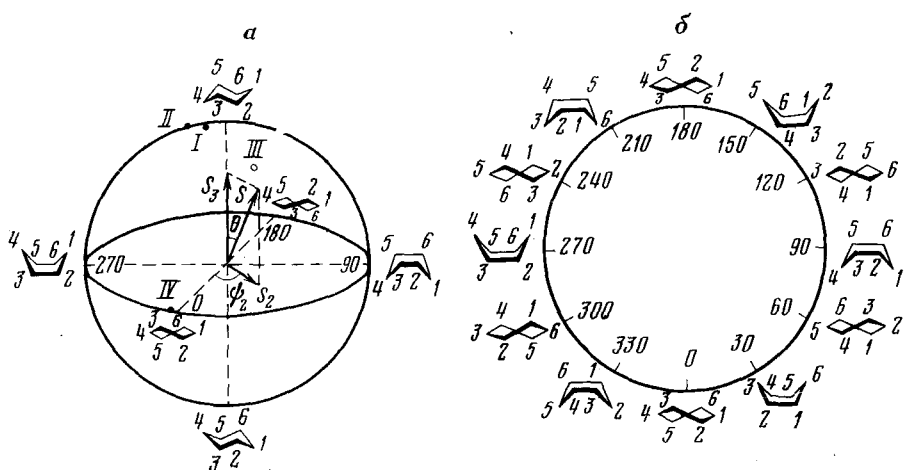


Рис. 20. а — Сфера, построенная в координатах складчатости для шестичленных циклов; б — разрез сферы по экватору ($\theta = 90^\circ$)

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

Созданы технические и программные средства общения с ЭВМ на языке структурных формул, что обеспечивает возможность быстрого создания машинных банков данных типа «структура — свойство» и открывает пути построения машинных систем прогнозирования свойств химических соединений, планирования синтезов (В. А. Коптюг).

2. Органический синтез

Фундаментальные труды по органическому синтезу на основе углеводородов нефти и их каталитическим превращениям принадлежат Н. Д. Зелинскому. Исследования химии ацетиленов и циклических углеводородов, выполненные А. Е. Фаворским, послужили основой для создания важных производственных процессов. Крупным достижением отечественной химической науки являются труды С. В. Лебедева, который вскрыл основные закономерности явлений полимеризации органических молекул и впервые осуществил (в 1931—32 гг.) синтез бутадиенового каучука в промышленных масштабах. И. Н. Назаровым проведены исследования химии производных ацетилена, в частности, винилацетилена, синтезированы физиологически активные вещества (промедол, стероидные гормоны). Изучение химии ацетиленовых соединений привело к открытию новых возможностей получения мономеров и полимеров, исходя из ацетилена и доступного нефтехимического сырья. Впервые разработанные суперосновные катализаторы позволили не только интенсифицировать многие известные процессы винилирования, но и осуществить ряд ранее не известных реакций ацетилена, приводящих к ценным мономерам, полупродуктам, реактивам (иониты, каучуки, эпоксидные смолы) (Б. А. Трофимов).

Окислением парафиновых углеводородов получены высшие жирные спирты (А. Н. Башкиров). Это послужило основой создания промышленности моющих средств. Каталитические превращения парафиновых углеводородов и химии нефтепродуктов изучены А. Ф. Платэ, Р. Я. Левинной, С. Р. Сергиенко, В. С. Гутыря, А. М. Кулиевым, И. А. Оруджевой.

В связи с развитием промышленности красителей и лекарственных веществ выполнено большое число исследований по химии ароматических соединений (А. И. Киприанов). Еще в 30-х годах 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. Из-

маильский, А. М. Лукин, Б. П. Федоров, И. С. Иоффе). 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-хлор-нафталина (Н. Н. Ворожцов, мл.), эффективный метод сульфирования бензола в парах (Р. К. Эйхман, М. И. Богданов, В. Н. Уфимцев).

Разработаны и детально изучены новые методы получения ароматических нитросоединений (А. В. Карташев, А. И. Титов). Исследовано нитрование антрахинонов, фенантрена, аценафтеннов, карбазолов, дибензпиренов, ониевых соединений.

Изучен механизм галогенирования ароматических соединений в водной среде. Предложен ряд активности галогенирующих агентов (Н. Н. Ворожцов, Е. А. Шилов). Определены кинетические изотопные эффекты при галогенировании ароматических аминов, amino- и окисульфокислот. 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).

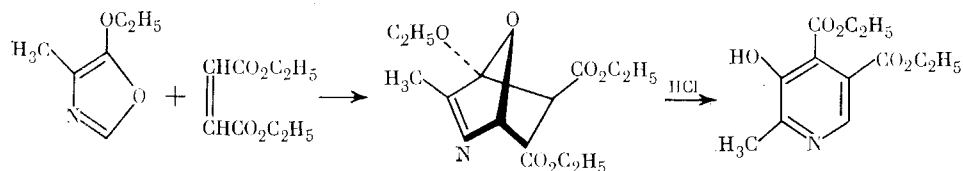
Многочисленные исследования в области ароматических диазосоединений привели к созданию азокрасителей и светочувствительных соединений (В. М. Родионов, В. К. Матвеев, А. Е. Порай-Кошиц).

Реакции нуклеофильного замещения в ароматическом ряду изучали А. Н. Энгельгардт, 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 П. П. Шорыгин и А. В. Топчиев начали систематическое изучение радикального замещения в ароматических соединениях. Механизм и основные закономерности гомолитического арилирования установили А. Н. Несмеянов, Х. С. Багдасарян. Радикальное арилирование с помощью металлорганических соединений изучал Г. А. Разуваев. Многочисленные данные по изомерным превращениям в ароматическом ряду обобщил В. А. Коптюг.

Интенсивное развитие получила химия илидных и небензоидных ароматических систем (Д. Н. Курсанов, М. Е. Вольпин, В. Г. Ящунский, Ю. Д. Корешков, З. Н. Парнес, И. С. Ахрем, Я. К. Сыркин, А. А. Бочвар).

Первые исследования гетероциклических соединений были проведены А. Е. Чичбабиным, В. М. Родионовым, А. И. Киприановым, И. И. Левкоевым, М. М. Шемякиным, В. К. Антоновым, М. Г. Воронковым. В настоящее время исследования в области химии гетероциклов привели к созданию многих эффективных лекарственных препаратов, материалов для бессеребряной фотографии, химических средств защиты растений, красителей и других важных соединений. Эти направления разрабатываются в институтах практически всех союзных республик. Интенсивно проводился синтез различных гетероциклических систем. Расширены синтетические возможности реакций дисинового синтеза и 1,3-диполярного циклоприсоединения для создания новых гетероциклов (Б. А. Арбузов, А. Н. Кост, П. Б. Терентьев, А. Н. Пудовик, И. К. Коробинцына). Использование в синтезе диеновой системы оксазолов позволило разработать новые методы получения аналогов витамина B_6 (Г. Я. Кондратьева):



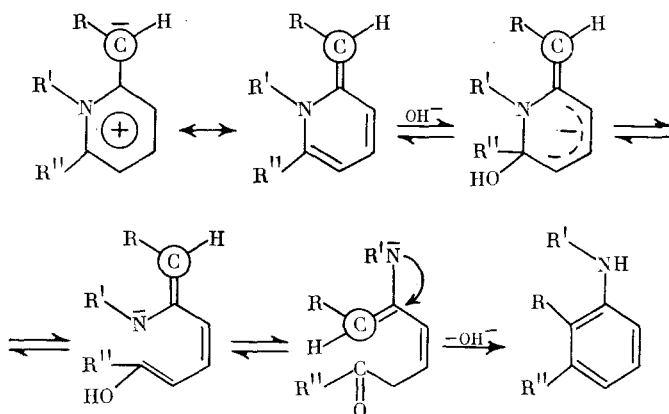
Оригинальный метод синтеза гетероциклических систем разнообразного строения на основе замещенных β -хлорвинилкетонов открыт А. Н. Несмеяновым и Н. К. Кочетковым. Ф. Я. Первеев разработал общий способ получения пятичленных гетероциклов на основе α -оксисей ацетиленового ряда.

Большой вклад в развитие химии пятичленных гетероциклов, азолов и азинов, изучение их реакционной способности и биологической активности внесли Ю. К. Юрьев, С. А. Гиллер, А. Л. Мнджоян, К. Ю. Новицкий, Я. Л. Гольдфарб, В. Г. Ящунский, С. А. Вартамян.

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. Шуйкин изучил гидрирование и гидрогенолиз фурановых соединений, а также термические и каталитические превращения дигидрофуранов.

Широко изучена область шестичленных гетероциклических соединений — пиранов (Р. Я. Левина, Н. П. Шушерина, Л. И. Захаркин), пиридинов (П. Б. Терентьев, И. Л. Кнунянц, А. Н. Кост), пиримидинов (В. П. Мамаев, А. Л. Мнджоян).

Открыта новая важная перегруппировка в ряду ароматических гетероциклов — реакция рециклизации пиридиниевых и пиримидиниевых солей (А. Н. Кост, Р. С. Сагитуллин, С. П. Громов):



Проведены обширные исследования индолов и азаиндолов с целью поиска новых физиологически активных веществ (Н. Н. Суворов, Л. Н. Яхонтов, М. Н. Преображенская, И. И. Грандберг, Ф. С. Бабичев). Цикл работ по химии порфиринов выполнен Р. П. Евстигнеевой и Г. В. Пономаревым.

Обнаружены новые реакции неактивированных гетероциклических субстратов, явление дезалкилирования пространственно затрудненных третичных ариламинов. Установлен характер влияния гетероцикла и других заместителей на amino-иминную таутомерию и конформацию формазанов. Изучены лактим-лактамы, тион-тиольные, азидотетразольные таутомерные превращения гетероциклических соединений (И. Я. Постовский).

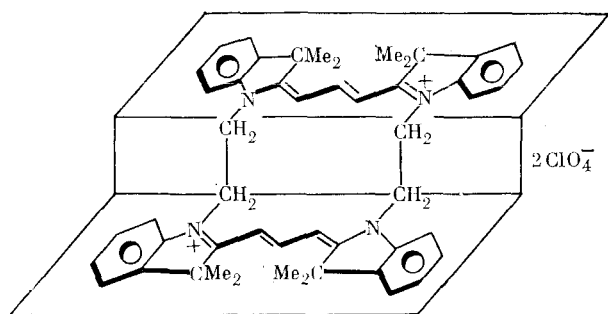
В последние годы найдена новая окислительно-восстановительная изомеризация 1-алкиламиноантрахинонов в производные антроксазина и аналогичная фотохимическая реакция превращения 2-алкиламинонафтохинонов в нафтоксазолы (Е. П. Фокин). Результаты изучения фотохимических превращений алкиламинохинонов были положены в основу создания ряда новых фотографических процессов и материалов.

Разработаны препаративно удобные способы получения ацилпиридинов, а также метод синтеза аминифенилпиримидинов. Открыта новая фотохимическая реакция присоединения пиридина к 9,10-антрахинону с образованием производных дигидропиридиноантрахинона. На осно-

ве нитроксильных радикалов имидазолина создан способ получения галоиденаминокетонов, используемых в качестве спиновых меток для биологических систем (В. П. Мамаев). Разработаны методы синтеза новых конденсированных гетероциклов — изонидолов, имидазолтриазолов, конденсированных мезонионных гетероциклов, новых типов производных пиррола, пиридона и др. (Ф. С. Бабичев). Всестороннее изучение химии диазоткарбонильных соединений позволило обнаружить ряд важных перегруппировок диазоацетильных производных гетероциклов, а также привело к созданию нового типа светочувствительных соединений из класса гетероциклических бетайнов (В. Г. Карцев).

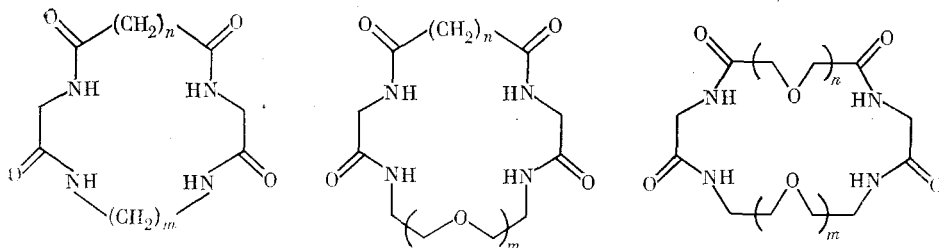
Сформулирован принцип построения шестичленных аннелированных гетероароматических катионов, что позволяет предсказать и экспериментально осуществить ряд новых химических реакций, имеющих общетеоретическое значение для органической химии (Ю. А. Жданов, В. И. Минкин).

Впервые синтезирован макроциклический бис-цианин, содержащий два параллельных жестко связанных хромофора — бис(1,1'-диметил-индидикарбоцианин)перхлорат.



Показана возможность определения конформаций хромофоров полиметиновых красителей по соотношению интенсивностей полос поглощения двух электронных переходов в спектрах биокрасителей. Установлено, что положение граничных энергетических уровней, ответственных за цвет полиметиновых красителей, хорошо описывается с помощью трех параметров: длины полиметиновой цепи и двух характеристик концевых групп — эффективной длины и электронодонорности (А. И. Толмачев).

Большое внимание уделяется синтезу макрогетероциклов типа краун-эфиров, криптанов и подобных соединений, содержащих эфирные, амидные и сложноэфирные группы, разработаны оригинальные методы синтеза этих веществ. Получены макроциклические тетраамиды, показавшие интересные комплексообразующие свойства (А. В. Богатский, Н. Г. Лукьяненко):



Впервые осуществлена прививка дибенз-18-краун-6 на силохром и создан новый гетерогенный катализатор многократного действия, способный катализировать широкий круг реакций нуклеофильного замещения.

Исследования гетероциклических соединений вносят значительный вклад в развитие теоретических представлений органической химии и в решение задач создания новых, важных в практическом отношении ве-

шеств. Дальнейшее развитие получили научные разработки в области создания и изучения органических пигментов (А. И. Толмачев), люминофоров (Б. М. Красовицкий, И. И. Грандберг), жидких кристаллов (В. В. Титов), новых органических лигандов (А. В. Богатский, В. М. Дзиомко), сенситизаторов и бессеребряных фоточувствительных соединений (В. И. Минкин, В. А. Барачевский, М. В. Алфимов, К. М. Дюмаев, В. А. Кузьмин), ингибиторов коррозии (А. В. Фокин), спиновых меток (М. Б. Нейман, Э. Г. Розанцев, А. Л. Бучаченко) и реагентов, необходимых для осуществления исследований по наиболее актуальным проблемам науки и техники (В. М. Дзиомко, М. К. Кардоян).

В области биологически активных соединений необходимо особенно отметить исследования по разработке научных основ поиска новых эффективных веществ для профилактики и лечения различных заболеваний.

Развитию органической химии лекарственных веществ в большой мере способствовали работы по изучению корреляций между химической структурой и биологической активностью (С. А. Гиллер, И. Я. Повостовский, В. А. Филов, Б. А. Ивин, М. Ю. Лидак, Э. Я. Лукевич, А. Б. Розенблит). Эти исследования, выполненные на стыке химии, биологии, фармакологии и медицины, позволили разработать рациональные подходы к созданию ряда важных лекарственных препаратов, нашедших применение в различных областях медицины. Для ряда соединений, содержащих фосфорильную группу, установлена взаимосвязь между донорно-акцепторными свойствами и физиологической активностью (И. В. Мартынов, О. А. Раевский).

Теория алкилирующих метаболитов, предложенная Л. Ф. Ларионовым в 50-х годах, привела к созданию эффективных противоопухолевых препаратов алкилирующего действия (И. Л. Кнунянц, В. А. Чернов, М. Н. Преображенская, Е. Н. Шкодинская, З. В. Пушкарева).

В Институте химической физики АН СССР разработана новая классификация противоопухолевых препаратов по типам их химической реакционной способности. Эта классификация, имеющая более общий характер по сравнению с традиционной, позволяет детальнее трактовать химические и биологические механизмы действия противоопухолевых препаратов, а также создает предпосылки для их направленного синтеза. Ряд эффективных противоопухолевых препаратов разработан в Институте органического синтеза АН Латв. ССР, Институте биоорганической химии им. М. М. Шемякина, Институте тонкой органической химии АН Арм. ССР. Направленный поиск лекарственных соединений из класса пиримидинов позволил создать препараты для лечения язвенной бо-

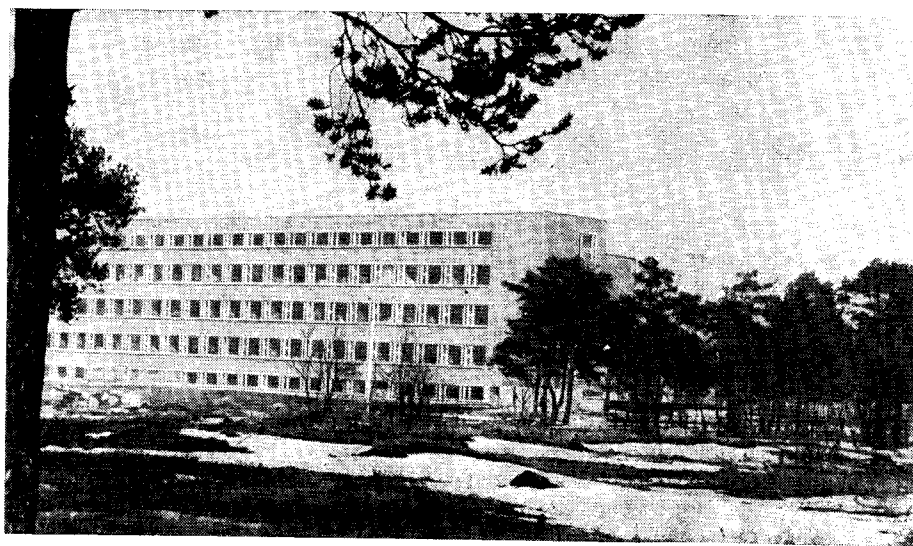


Рис. 21. Институт химии АН Эстонской ССР

лезни, эпилепсии, невралгии. (А. Л. Мнджоян, В. А. Вартамян), изучение химии и биологической активности производных бенздиазепина привели к созданию эффективных транквилизаторов (А. В. Богатский, С. А. Андронати).

В настоящее время только в академических институтах разрабатываются сотни перспективных препаратов различного назначения.

Следует отметить также достижения в области создания и освоения процессов и технологии получения продуктов тонкого органического синтеза, включая лекарственные препараты (Л. Д. Меликадзе, М. К. Мардоян, Р. О. Матевосян, А. А. Брикенштейн, Р. Ю. Калнберга, Я. В. Мелберг, С. М. Габрислян).

Широко ведутся работы по синтезу пестицидов различного действия, избирательно действующих, безвредных для человека ядохимикатов, не загрязняющих окружающую среду.

Успешно развиваются фундаментальные исследования, направленные на расширение ресурсов сырья для получения продуктов питания. Разработаны новые пути выделения из природных источников чистых пищевых веществ — белков, аминокислот, углеводов, устойчивых при длительном хранении.

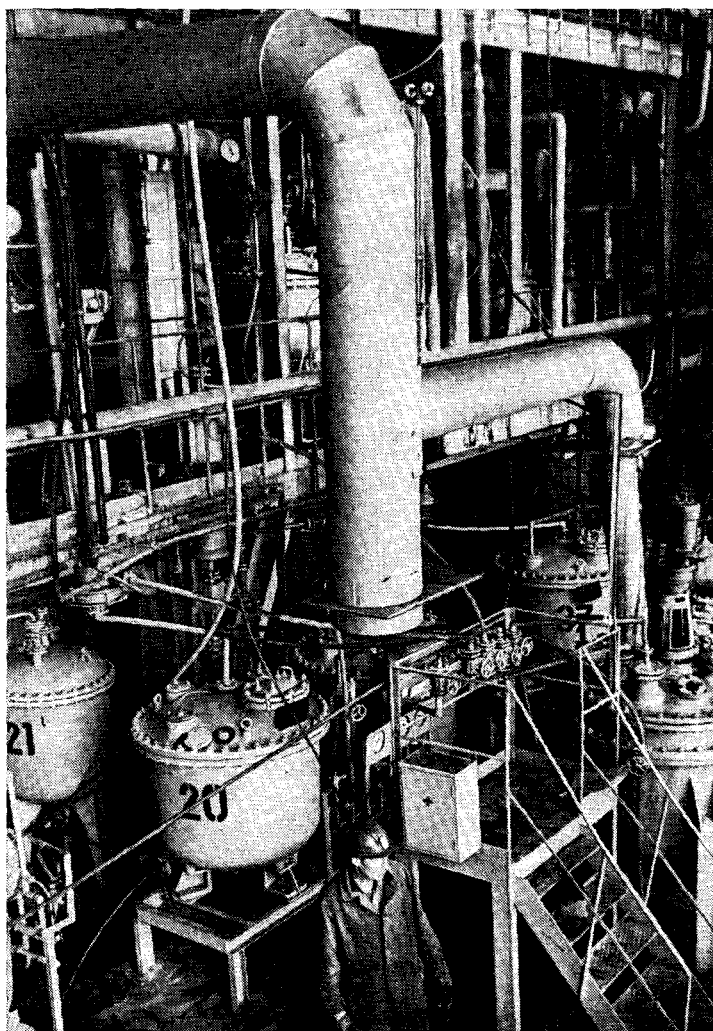


Рис. 22. Общий вид аппаратного отделения Опытного завода Института химии Эстонской ССР

3. Химия элементоорганических соединений

Начало развития химии элементоорганических соединений в СССР связано с работами Л. А. Чугаева, Ф. В. Церевитинова, В. Н. Крестинского по изучению магнийорганического синтеза и с последующими исследованиями механизма реакций Гриньяра (А. Е. Арбузов, А. П. Терентьев, А. Д. Петров, Н. В. Кондратьев) и Вюрца (П. П. Шорыгин).

Важнейшим этапом развития химии металлорганических соединений явилось открытие А. Н. Несмеяновым (1928 г.) диазометода получения органических производных ртути, олова, германия, мышьяка и других тяжелых элементов:



С именем А. Н. Несмеянова неразрывно связано становление и развитие современной химии элементоорганических соединений, успешно решающей многие вопросы теории, синтеза и практического использования этих во многом уникальных веществ.

В нашей стране создан единственный в мире Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова АН СССР.

Начальный период развития органической химии элементов I, II групп привел к получению большого числа Li-, Na-, K-, Mg-, Ag-органических соединений (Г. А. Разуваев, К. А. Кочешков, И. Ф. Луценко, Т. А. Талалаева, Л. Г. Макарова). Эти исследования заложили основу широкого применения вновь разработанных методов получения и использования металлорганических соединений в органическом синтезе. В настоящее время Li-, Na-, Mg-органические соединения применяются во всех областях органического синтеза, в том числе в синтезе природных соединений.

Установлены закономерности образования и распада комплексов солей металлов с ониевыми соединениями (А. Н. Несмеянов, О. А. Реутов).

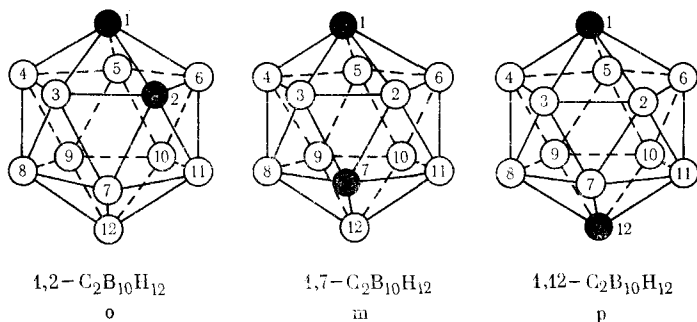
А. Н. Несмеяновым и Д. Н. Кравцовым были синтезированы первые металлотропные системы — арилртутные производные нитрозофенолов, и было открыто явление металлотропной таутомерии. В дальнейшем благодаря становлению и развитию метода динамического ЯМР (Э. И. Федин, Ю. А. Устынюк) и получению новых разнообразных металлотропных систем, в частности кето-енольных (И. Ф. Луценко и Ю. М. Бауков), сложилось современное понимание теории таутомерных превращений. Для непреходных элементов металлотропная таутомерия обычно имеет характер σ -миграции катионоидного металлсодержащего фрагмента между различными координационными центрами одного или нескольких лигандов. Такие перегруппировки были обнаружены для различных элементов II—IV групп и для некоторых других металлов.

В настоящее время продолжается поиск новых металлотропных молекул. Такие системы синтезированы в частности на основе окси- и меркаптоазометиннов ароматического и гетероциклического рядов с Tl-, Hg-, В-, Ga-органическими мигрирующими группами (В. И. Минкин). Проводятся систематические исследования кинетики и механизма автоокисления металлорганических соединений, их реакций с органическими перекисями. Среди достижений последних лет следует отметить изучение механизма жидкофазного окисления аллильных производных Zn, Cd, Ga и других металлов молекулярным кислородом. Был обнаружен необычный эффект ингибирования молекулярным кислородом процесса жидкофазного окисления алкильных производных кадмия (Ю. А. Александров). Установлены закономерности каталитического присоединения ароматических Mg- и Li-органических соединений к кратным связям ениновых систем (А. А. Петров). Развиваются работы по химии Be-органических соединений (И. И. Лапкин).

Химия борорганических соединений развивалась в последнее десятилетие в направлении синтеза и исследования каркасных структур — карборанов, борадамантанов и боразотных соединений. Карбораны — новый

класс стабильных электронодефицитных борорганических полиэдров, обладающих необычными свойствами. После открытия первых металл-карборановых комплексов значительное развитие получило изучение органической химии этих интересных полиэдрических систем. Были исследованы реакции ароматического замещения и получены производные, содержащие разнообразные функциональные группы.

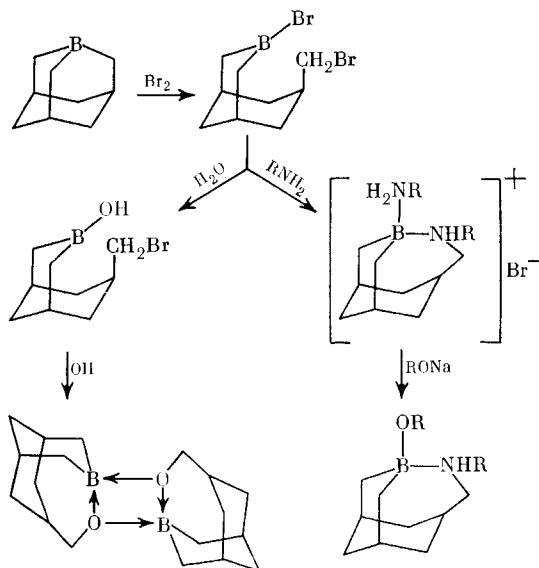
Изучена термодинамическая устойчивость изомеров карборана, изменяющаяся в ряду $1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12} > 1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12} > 1,12\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ (Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, О. Ю. Охлобыстин, В. И. Станко):



Эти исследования в свою очередь породили новое направление в химии карборанов — синтез мономеров для получения термостойких полимеров на основе карборанов (В. В. Коршак). Синтезированы и изучены карборансилановые мономеры на основе *m*-карборана и 2,4-дикарба-*клозо*-гептаборана-7, которые находят применение для получения термостойких резин (А. Ф. Жигач). С другой стороны, был разработан метод синтеза металлсодержащих производных карборанов с σ -связью В—М с использованием соответствующих ртутных соединений (А. Н. Годовиков, В. И. Брегадзе). Эта реакция дает возможность исследовать новый класс карборанов — σ -металлкарбораны.

Интересное направление в химии борорганических соединений связано с синтезом борсодержащих аналогов адамантана: 1-, 2-, 3-борадамантанов. Изучаются родственные бициклические производные; в частности, была открыта перегруппировка 3-алкенил-3-борабицикло[3,3,1]нонанов в 3-борабицикло[4,3,1]декан, идущая с расширением цикла (Б. М. Михайлов).

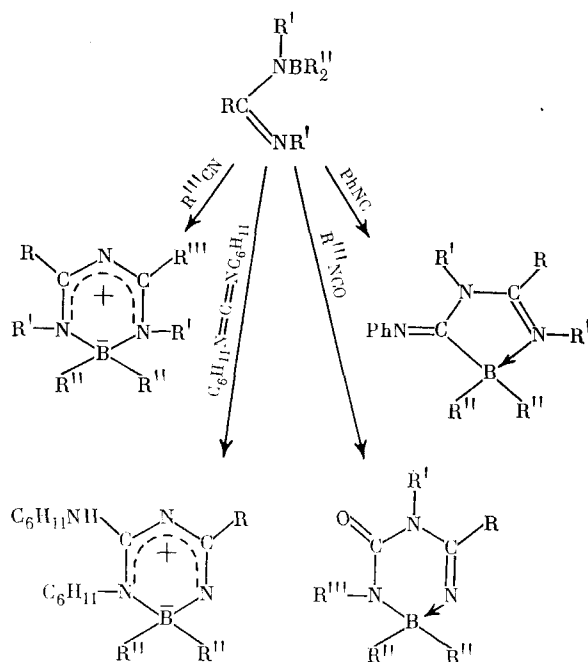
Разработаны способы синтеза 2-окса- и 2-азаборагомоадамантанов:



Учитывая, что атом бора в борадамантанах имеет тетраэдрическую координацию, успешный синтез таких производных следует признать

серьезным достижением даже для богатой экзотикой химии гетерополиэдров. Высокая противовирусная активность ряда соединений этого класса вызывает дополнительный интерес к ним. Успешно развиваются также исследования в области различных боразотных соединений (В. А. Дорохов). Получены азотистые гетероциклы с четырехкоординированным атомом бора. Синтезированы карборановые перекиси, содержащие ацильную перекисную группировку при атоме бора карборанового ядра (О. Ю. Ольдекоп).

Как известно, после открытия Циглером реакций присоединения различных алюминийтриалканов к олефинам в присутствии сокатализаторов, алюминийорганические соединения нашли широкое применение в промышленности как катализаторы полимеризации олефинов. Это привело к значительному развитию фундаментальных исследований в области Al-органических соединений. Были синтезированы первые представители нового класса комплексов Al с алкильными производными щелочных металлов, предложен усовершенствованный способ получения высших нормальных спиртов из соответствующих диалкилалюминийхлоридов, разработаны новые общие методы синтеза кетонов (Л. И. Захаркин). Найдены способы гидроалюминирования линейных и циклических моноолефинов изобутилалюминийгидридом в присутствии соединений циркония (Г. А. Толстикова). Разработаны методы получения несольва-



тированных алкилалюмоксанов и органоалюминийоксанмагнийоксанов (Н. Н. Корнеев), которые применяются в процессах полимеризации этилена, получения каучуков, полиизопрена.

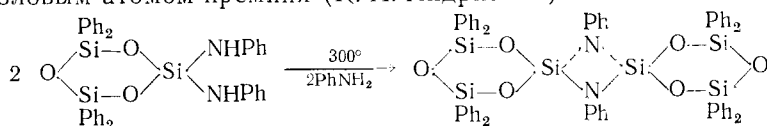
В целом, в области алюминийорганических соединений наблюдается тенденция к расширению их применения в органическом синтезе и полимеризационных процессах в качестве реагентов и катализаторов. Их промышленное производство стало базой для развития других отраслей химической промышленности.

В области кремнийорганических соединений, имеющих более чем вековую историю, в нашей стране впервые синтезированы кремнийорганические полимеры — полиорганосилоксаны (К. А. Андрианов). Таким образом, была решена проблема создания структур, сочетающих пластичность органических полимеров и термостойкость, характерную для силикатов. С тех пор синтез кремнийорганических мономеров стал одним из основных направлений химии кремнийорганических соединений. Разработаны новые методы синтеза 1,3- и 1,5-дивинилорганосило-

силоксанов и дигидросилоксанов, которые использованы для синтеза циклолинейных полимеров упорядоченного строения.

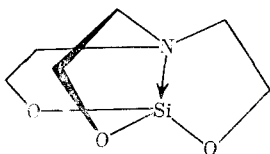
Созданы методы получения α -окисей, осуществлена ди-, три- и тетрамеризация этинилтриметил(триалкокси)силанов (Г. А. Толстиков). Эти работы развиваются в традиционно прочной связи с промышленностью.

Новое направление в химии кремнийорганических соединений — изучение методов генерации, природы двоевязанности и свойств нестабильных кремниевых аналогов олефинов и других ненасыщенных соединений. Исследуются такие нестабильные соединения, как 1,1-диметилсилаэтилен (со связью $\text{Si}=\text{C}$), 1,1-диметилсилатион (со связью $\text{Si}=\text{S}$). Разработан новый способ получения мономера 1,1,2,2-тетраметил-1,2-дисиладиклобутана (Н. С. Наметкин). Большие успехи достигнуты в изучении химии органоциклодисилазанов. Получены новые *спиро*-соединения с узловым атомом кремния (К. А. Андрианов):



Получены силильные производные фурана и кремнийзамещенные 2,3-дигидрофураны (Э. Я. Лукевич).

В последнее время после открытия силатранов



и обнаружения их биологической активности в химии кремнийорганических соединений формируется новое научное направление, связанное с (А. Н. Пинчук). Проводятся исследования ацетиленовых и винильных производных металлов IVб группы. Найден общий метод получения полиэтильных производных олова, основанный на взаимодействии триалкилэтинилстаннанов с галогенидами олова. Обнаружена реакция синтезом физиологически активных веществ. Проведен цикл исследований по химии силатранов (М. Г. Воронков). Найден эффективные стимуляторы биосинтеза белков и нуклеиновых кислот, новые лекарственные препараты, в частности, силатранилалкильные эфиры полифторалканкарбоновых кислот, обладающие психотропным действием и низкой токсичностью. Получены новые типы инсектицидов — фосфониевые соли силатранового ряда. Исследуется другой класс соединений — пятикоординированного кремния — ароматоксиметилтрифторсиланы, пространственная структура которых определена методом рентгеноструктурного анализа.

Развивается химия германий- и оловоорганических соединений. Предложен общий метод синтеза 1-органилметаллотранов IVб группы (К. А. Кочешков). Впервые удалось синтезировать мономерные соединения олова и свинца, содержащие двойные связи металл — азот

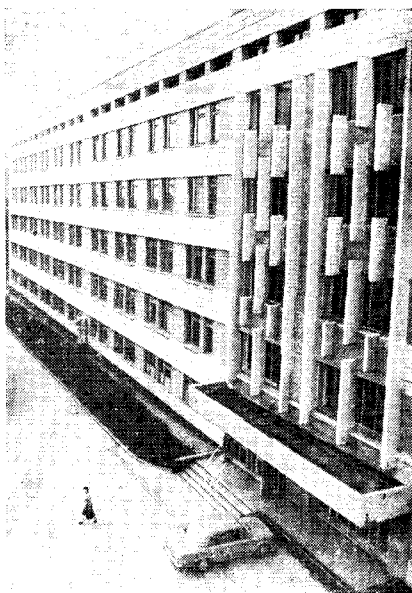
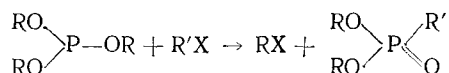


Рис. 23. Один из корпусов Казанского химико-технологического института

сопряженного гидроплюмбирования ацетиленовых производных (А. А. Петров). Изучены реакции каталитической сополимеризации, олигомеризации и диенового синтеза винилгерманов (В. П. Юрьев). На основе элементзамещенных кетенов разработаны методы синтеза Ge- и Si-замещенных производных малых циклов — циклопропанов, циклобутанов, 2-оксестанов (И. Ф. Луценко). Широко исследуются ковалентные биметаллорганические соединения, содержащие Sn, Si, Ge (Н. С. Вязанкин). Исследуются электронные взаимодействия в соединениях элементов IVб группы (А. Н. Егорочкин).

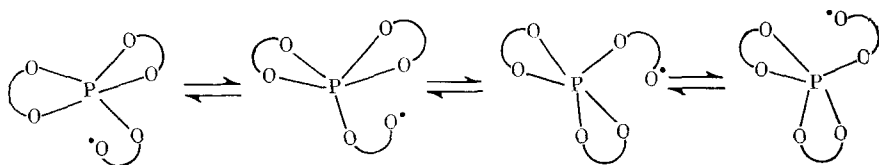
Следует отметить, что в последние годы намечаются пути практического использования Ge- и Sn-органических соединений. Оловоорганические производные имидов двухосновных карбоновых кислот показали высокую фунгицидную активность, производные малеиновой и тиагликолевой кислот снижают скорость дегидрохлорирования поливинилхлорида и препятствуют сшивке макроцепей (Г. А. Разуваев). На основе металлорганических соединений элементов IVб группы синтезированы новые типы биологически активных веществ, легирующих добавок, адсорбентов и ионитов (М. Г. Воронков).

Давние традиции в нашей стране имеет химия фосфорорганических соединений. Еще в 1905 г. А. Е. Арбузов открыл перегруппировку эфиров фосфористой кислоты при окислительном взаимодействии с алкилгалогенидами, названную А. Н. Несмеяновым «столбовой дорогой синтеза»:



Впоследствии две ведущие школы: московская (М. И. Кабачник) и казанская (Б. А. Арбузов) превратили область фосфорорганических соединений в наиболее развитую ветвь элементоорганической химии.

В начале 50-х годов М. И. Кабачником была создана количественная теория прототропных таутомерных равновесий. Исследования различных таутомерных процессов в фосфорорганических соединениях — одно из традиционных и плодотворных направлений. Так, недавно был открыт новый комбинированный вид прототропной таутомерии — фосфор-углеродная диадная таутомерия, сопряженная с триадной кетенольной таутомерией. Найден и исследован новый тип радикалотропной таутомерии — блуждающая валентность; это явление удалось наблюдать в *орто*-хиноксильных радикалах, содержащих не только фосфор, но и элементы I—V групп:

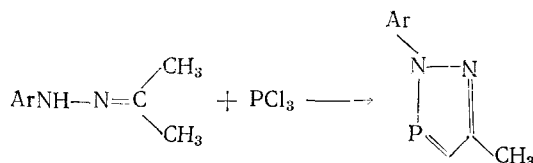


Видно, что свободная валентность «обегает» все атомы кислорода *пара*-катехиновых лигандов, так что эффективное координационное число фосфора равно шести. Миграция свободной валентности сопровождается разрывом — образованием связей P—O, поэтому система представляет собой по сути дела модель реакции внутримолекулярного радикального замещения (М. И. Кабачник, Т. А. Мاستрюкова, С. П. Солодовников, Н. Н. Бубнов). Исследовано алкилирование и ацилирование кетимидов фосфора (Н. А. Несмеянов).

Обширные исследования проведены в целях развития методов синтеза фосфорорганических соединений. Найден путь синтеза фосфорорганических соединений из фосфора в результате фотохимической реакции элементарного фосфора с *орто*-хинонами (М. И. Кабачник). Осуществлен синтез новых типов веществ: 1,3-азафосфетидинов, 1,3,5-диаза-

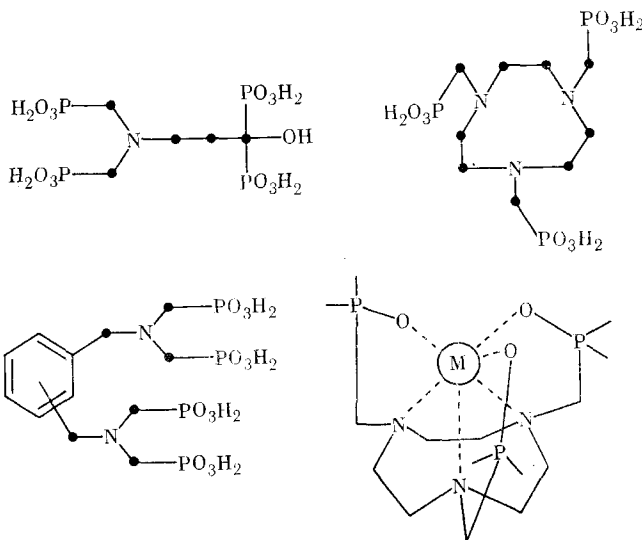
фосфоринанов, оксоазафосфоланов, фосфинов, оптических активных замещенных виниловых эфиров кислот фосфора, пентавалентных моноциклических фосфоранов с P—H-связью (Б. А. Арбузов). Разработаны способы получения изотиоцианатотрифосфатов, гидроксиламиноалкилтиофосфатов, ангидридов ацетоксусной и тиофосфорной кислот. Получены новые фосфорорганические мономеры и полимеры (А. Н. Пудовик). Синтезированы новые производные фосфора: ациклические полифторалкоксифосфораны, фосфорилированные кетены, краун-эфиры, азиридины, амидодихлорфосфазоалканы, илиды фосфора с P—C- и P—H-связями; соединения двухкоординированного фосфора: оксоазафосфолы с триадой O—P=N и фосфазены с остатком эфира глицина (А. В. Кирсанов, Л. Н. Марковский, А. М. Пинчук). Получены фосфорсодержащие гетероциклы нового типа — трифосфациклобутаны, циклические виниловые эфиры кислот фосфора и гетероциклы с фосфор-фосфорными связями (И. Ф. Луценко).

Открыто явление образования пятичленных гетероциклических систем с двухкоординированным фосфором (Н. Н. Мельников, Н. И. Швецов-Шиловский, Н. П. Игнатова, А. В. Васильев, В. В. Негребецкий, Л. В. Вилков):



Предложен новый метод синтеза фосфорорганических соединений — реакции хлорацетиленфосфанатов с электрофильными, нуклеофильными и радикальными реагентами (А. А. Петров).

Систематические исследования проводятся в области фосфорорганических комплексов, экстрагентов и сорбентов. Получены новые полидентатные фосфорорганические экстрагенты и комплексообразующие смолы, пригодные для селективного выделения, очистки и разделения ценных металлов (М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Н. М. Дятлова):



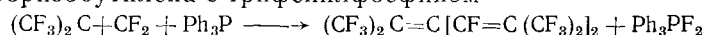
Разработаны пути синтеза фосфоленовых полимеров, обладающих сорбционной активностью (А. Н. Пудовик). Проведен синтез лигандов с двумя, тремя и четырьмя фосфорильными группами, которые оказались эффективными комплексообразователями в реакциях с щелочными металлами, особенно с Li⁺ (И. В. Мартынов).

Прикладные аспекты химии органических соединений фосфора связаны с синтезом новых фосфорорганических физиологически активных соединений. (М. И. Кабачник, Т. А. Мастрюкова, Н. Н. Годовиков).

Разработан синтез ряда смешанных хлорированных эфиров диалкилфосфорных кислот (Б. А. Арбузов, А. Н. Пудовик), аллиламид диметилфосфорной кислоты и диэтиленмид метилтиофосфорной кислоты и диэтиленмид метилтиофосфорной кислоты (Э. Н. Нифантьев), эфиры дитиокислот фосфора, фосфорил- и тиофосфорилсульфонаминов (Н. Н. Мельников).

Как известно, импульс интенсивному развитию химии фтора дала возникшая в начале 40-х годов проблема разделения изотопов урана. Несмотря на сравнительную молодость, фторорганическая химия развивалась столь быстро, что сейчас фторсодержащие производные получены для всех классов органических соединений. В стране возникла школа фтороргаников во главе с И. Л. Кнунянцем (Л. С. Герман, Б. Л. Дяткин, Ю. А. Чебурков, Н. П. Гамбарян, И. Н. Рожков, Р. А. Беккер, К. Н. Макаров). Большой вклад в развитие фторорганической химии внесли работы А. В. Фокина, Л. М. Ягупольского, Н. Н. Ворожцова, Л. Т. Еременко.

Разработаны способы прямого фторирования органических соединений элементарным фтором в воде, методы получения фторорганических соединений анодным фторированием. Недавно обнаружена новая реакция перфторизобутилена с трифенилфосфином



приводящая к образованию кросс-конъюгированного триена. Найлены способы получения сопряженных перфторполиеновых систем, метод синтеза перфторалкилсульфидов и -сульфонов, фторсодержащих спиртов и гликолей.

Широко исследуется химия карбанионов, анионоидные реакции фторорганических соединений, инициированные фторид-ионами (KF , CsF). Изучены реакции азаанионов из перфтор-2-азапропилена или трифторметилазодацианата с электрофильными реагентами в присутствии KF или CsF .

Практически ценные результаты получены в области фторсодержащих мономеров и полимеров. Известно, что уникальные свойства фторопластов — химическая стойкость, долговечность и др. — привели к их внедрению во многие области техники. На основе полифторированных гетероциклических соединений создана новая светочувствительная полимерная композиция и фотолитографический процесс на ее основе, получены новые фторзамещенные ароматические ди- и тетраамины — исходные мономеры для полимерных материалов (В. П. Мамаев). Спроектированы ползаводские установки для синтеза различных фторполимеров (С. С. Иванчев).

Созданы поверхностно-активные вещества на основе фторорганических соединений (например, на основе перфторалкансульфокислот). Активно ведутся работы по созданию кровезаменителей на основе перфторуглеродных водных эмульсий с высокой кислородной емкостью: осуществлен синтез перфторированных третичных аминов, моно- и диалкилзамещенных перфторциклоалканов, открыта реакция восстановительной димеризации перфторолефинов.

Важную роль в химиотерапии опухолей играют фторсодержащие канцеролитики — 5-фторурацил, фторафур (С. А. Гиллер). Разработан промышленный метод прямого фторирования урацила для получения 5-фторурацила.

В нашей стране исследования в области π -комплексов платиновых металлов начались еще в 40-е годы (А. Д. Гельман). Однако фактически только с открытия в 1953 г. *бис*-циклопентадиенилжелеза(II) — ферроцена начался современный период развития химии органических производных переходных металлов. Этот период характеризуется стремительным ростом знаний о химии π -комплексов, когда один за другим появляются новые структурные типы — π -циклопентадиенильные, π -ареновые, металл-карбеновые и другие комплексы, в орбиту исследования вовлекаются все новые элементы. Происходит также пересмотр сложившихся концепций о валентности и координационном числе металла, воз-

никают представления о многоцентровом характере связи металл — органический лиганд. Развивается химия карбониллов металлов и, все более переплетаясь с химией π -комплексов, обеспечивает взаимное проникновение «классической», металлоорганической и координационной химий. Возрастает роль физико-химических методов исследования — рентгеноструктурного анализа, резонансных методов, масс-спектрометрии.

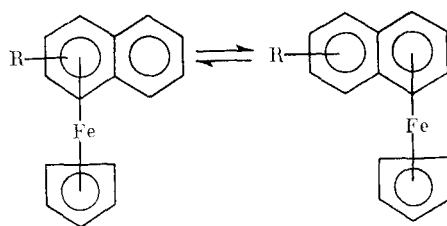
Интенсивно развивалась органическая химия ферроцена. На примере ферроцена и его окисленной формы — катионе феррициния, были открыты важнейшие реакции электрофильного замещения в цикlopентадиенильных лигандах.

Большой вклад в развитие этих аспектов химии ферроцена и других металлоценов внесли ученики А. Н. Несмеянова — Э. Г. Перевалова, В. А. Сазонова, Н. С. Кочеткова, М. И. Рыбинская, С. П. Губин, Н. А. Волькенау, В. А. Нефедов. Были синтезированы В-, Си-, Ag-, Au-замещенные ферроцена (В. А. Сазонова, Э. Г. Перевалова), получены ферроценильные производные металлоценов IVa группы (Г. А. Разуваев, Г. А. Домрачев).

Осуществлены реакции замещения в цикlopентадиенильных лигандах цикlopентадиенилтрикарбониллов марганца и рения. Изучены реакции толана с цикlopентадиенилтетракарбонилами V, Nb, Ta (К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, А. А. Пасынский).

В области химии π -ареновых производных широко исследуются комплексы металлов IVb и VIII групп. Исследован дибензохром, производные которого используются для получения металлических покрытий (Г. А. Разуваев, Г. А. Домрачев). Изучаются моноареновые хелатные комплексы хрома с точки зрения поиска систем типа «атом в углеродной клетке», синтезированы ареновый комплекс хрома с тремя хелатными циклами, ряд производных ферроценоманового типа (М. И. Рыбинская). Изучались механизмы реакций замещения в различных π -циклопентадиенильных и π -ареновых комплексах (Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина).

Исследуется химия π -циклопентадиенил- π -ареновых производных, обнаружен новый тип металлотропных превращений (Н. А. Волькенау, С. П. Солодовников).



Сходный тип металлотропных перегруппировок (по не вырожденным, вида $\eta^6 \rightleftharpoons \eta^5$), обнаружен для хромтрикарбонильных комплексов флуорена (А. Н. Несмеянов, Ю. А. Устынюк). В обоих случаях металлсодержащий фрагмент претерпевает обратимую внутримолекулярную π, π -миграцию вдоль плоскости конденсированного лиганда.

Химия π -ацетиленовых и π -олефиновых комплексов широко изучалась в связи с проблемами металлокомплексного катализа (Я. К. Сыркин, Б. А. Долгопосок, И. И. Моисеев). Были изучены катионные комплексы типа π -бензол — π -аллилтрифенилфосфинуретний (А. Н. Несмеянов), синтезирован ряд винилиденовых комплексов с кратной связью металл — углерод (Н. Е. Колобова). Обнаружена ацетилен-аллсеновая перегруппировка в хелатном π -ареновом комплексе хрома (М. И. Рыбинская).

Исследуются металлоорганические комплексы с парамагнитными *o*-хиноновыми, феноксильными и другими лигандами, разработаны методы

синтеза, изучаются окислительно-восстановительные переходы, обменные реакции и другие процессы (Г. А. Абакумов, О. Ю. Охлобыстин).

Ведутся работы по синтезу различных полиядерных (мостиковых и кластерных) соединений. Получены полиметаллические соединения, имеющие многоядерные цепочки из ковалентно связанных атомов: Ge—Hg—P—Sn , Ge—Cd—P—Ge (Г. А. Разуваев, М. Н. Бочкарев). Осуществлена реакция присоединения ртутьорганических соединений к комплексам нульвалентной платины и палладия (О. А. Реутов, В. Н. Соколов).

По мере накопления фундаментальных знаний возрастает доля прикладных исследований. Многие разработанные процессы и полученные вещества предложены для практического применения. На основе ряда производных ферроцена и других комплексов переходных металлов получены бессеребряные фотоматериалы с хорошей разрешающей способностью и сравнительно высокой чувствительностью (А. Н. Несмеянов, Н. С. Кочеткова, Г. А. Швейхгеймер, Г. А. Разуваев, Г. А. Абакумов). Методом термического разложения металлорганических соединений в растворе полимера удалось получить металлополимеры (Ю. А. Александров). Разработан метод получения порошков хрома, молибдена, вольфрама из соответствующих карбониллов для использования в электронной и абразивной промышленности (В. Г. Сыркин).

Еще в 20-е годы Г. А. Разуваев начал работы по исследованию процессов выделения металлов в термических реакциях металлорганических соединений. В настоящее время под руководством Г. А. Разуваева и Г. А. Домрачева ведутся систематические исследования по созданию неорганических покрытий путем фото- и термораспада металлорганических соединений в различных фазах.

Комплексы переходных металлов находят широкое применение в катализе, поэтому синтез комплексных металлорганических катализаторов является одним из важнейших направлений в химии переходных элементов, интенсивно развивающимся с начала 50-х годов. Еще в 1960 г. был предложен способ окисления ацетилена с помощью палладиевых катализаторов (Я. К. Сыркин, И. И. Моисеев, М. Н. Варгафтик), который нашел промышленное применение. На примере бензольных производных Mo , W , Re , триметилсилильных производных Nb , Cr , Co было показано, что их распад сопровождается возникновением карбеновых и карбиновых частиц. Эти результаты позволяют найти новые подходы к изучению элементарных актов в таких областях катализа, как гидрирование, дегидрирование, метатезис. Ведется разработка каталитических систем, содержащих соединения элементов IVB группы для нефтехимического синтеза (Б. А. Долгопоск, Е. И. Тинякова, К. Л. Мавовецкий).

Предложена серия активных катализаторов гидроксирования, изучен механизм катализа на основе комплексов металлов VIII группы (А. А. Петров). Изучены факторы, влияющие на направление гидроксирования ацетилена в присутствии родиевых катализаторов (М. Г. Воронков). Найдены эффективные катализаторы синтеза 11-гетероциклов (Г. А. Толстиков, Н. С. Кочеткова). Синтезируются катализаторы полного гомогенного гидрирования (Д. Н. Курсанов, З. Н. Парнес).

Комплексы Ni и Pd с хиральными фосфинами и фосфитами использованы в качестве высокоэффективных энантиоселективных катализаторов циклодимеризации 1,3-диенов (Г. А. Толстиков). На основе соединений ванадия разработан высокоселективный катализатор чередующейся сополимеризации пропилена и бутадиена (Е. Н. Кропачева).

Исследуются каталитические свойства комплексов графита с некоторыми металлами — этих своего рода гетерогенизированных катализаторов. Показано, что они эффективны в процессах превращения графита в алмаз.

Положено начало развитию нового направления металлокомплексного катализа — использованию металлокомплексных катализаторов

для регулирования процессов жизнедеятельности в биохимических системах (М. Е. Вольпин).

Проводятся исследования в направлении создания эффективных кластерных катализаторов разрыва и активации С—С- и С—Н-связей (И. И. Моисеев, А. С. Беренблум).



Рис. 24. Институт химии АН Молдавской ССР

В последние годы успешно велся поиск инициаторов радикальных реакций на основе металлорганических комплексов карбоилов металлов. Показано, что карбоилы железа и марганца являются эффективными инициаторами радикальной теломеризации (Р. Х. Фрейдлина, А. Б. Терентьев, Ф. К. Величко). Недавно был обнаружен также новый класс радикальных инициаторов полимеризации на основе комплексов переходных металлов типа $R_nM \cdot LiCl_n$, где $M = Hg, Sn, Pb$. Эффективные инициаторы полимеризации акриловых мономеров предложены также на основе металлорганических пероксидов элементов IV—V групп (Ю. А. Александров).

Успехи в области синтеза и изучения металлорганических соединений были бы невозможны без широкого развития и применения физико-химических методов исследования. Среди этих методов все чаще ведущую роль играет рентгеноструктурный анализ, с помощью которого расшифрована структура многих сложных систем (Ю. Т. Стручков), радиоспектроскопические методы (Э. И. Федин, Ю. А. Устынюк, С. П. Солодовников, Н. Н. Бубнов, Г. А. Абакумов), масс-спектрометрия (Д. Н. Курсанов, Ю. С. Некрасов), а также методы колебательной спектроскопии (В. Т. Алексанян, Б. В. Локшин). Возрастает роль фотоэлектронной и рентгеноэлектронной спектроскопии, проводится исследование электронной структуры металлорганических соединений квантовохимическими методами (М. Е. Дяткина, Д. А. Бочвар, А. А. Левин). Развиваются методы анализа элементоорганических соединений (Э. Э. Гельман, Е. А. Терентьева, С. Г. Майрановский).

4. Биоорганическая химия

Биоорганическая химия — одна из наиболее интенсивно развивающихся областей современного естествознания, которая связана с познанием химической сущности процессов жизнедеятельности и определяет успехи биотехнологии, медицины и сельского хозяйства. Основными объектами ее исследований являются белки и пептиды, нуклеиновые кислоты и олигонуклеотиды, углеводы, липиды, их различные смешанные производные (глико-, нуклео- и липопротенды) и субклеточные

структурные элементы (биомембраны). Кроме биополимеров изучаются также низкомолекулярные биорегуляторы типа гормонов, простагландинов, феромонов, нейропептидов, антиоксидантов и т. д.

Основы биоорганической химии в нашей стране были заложены ставшими ныне классическими исследованиями в области химии важнейших структурных компонентов клеток животных и растений — белков (Н. Д. Зелинский, А. В. Палладин) и углеводов (П. П. Шорыгин), а также природных биологически активных соединений — алкалоидов (А. Е. Чичибабин) и гормонов (М. И. Ушаков).

Становление современной биоорганической химии как самостоятельной области исследований на стыке химии, физики, биологии и математики неразрывно связано с работами М. М. Шемякина по структуре и свойствам белков, пептидов, антибиотиков и витаминов. Наиболее существенные результаты в изучении структурно-функциональных свойств белков и полипептидов были получены с применением новых физико-химических методов анализа первичной структуры белков и последовательности аминокислотных фрагментов в пептидах. Особенно перспективным оказалось в этом отношении применение структурной масс-спектрометрии (М. М. Шемякин, Ю. А. Овчинников, Н. С. Вульфсон).

Большое внимание уделяется исследованиям полипептидов и белков физическими методами. В конформационном анализе широко используются методы ЯМР- (В. Ф. Быстров), ИК-спектроскопии (Ю. Н. Чиргадзе), дисперсии оптического вращения (В. Т. Иванов), рентгеноструктурного анализа (И. С. Андреева, Б. К. Вайнштейн), сочетание физико-химических методов с теоретическими расчетами (М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын). Разработаны методы изучения динамической структуры белков и активных центров ферментов с применением спиновых, люминесцентных и других меток и зондов (Г. И. Лихтенштейн).

В. И. Гольданским развит метод исследования конформационных состояний биополимеров путем введения в них тритиевой метки и измерения параметров тритий-водородного обмена. Чувствительность метода позволяет фиксировать малые (локальные) изменения в структуре, недоступные оптическим и другим «макроскопическим» методам.

Важнейшие работы по анализу аминокислотной последовательности и структуры белков выполнены под руководством Ю. А. Овчинникова: определены строение и топография зрительного родопсина (рис. 25)¹ и бактериородопсина — уникальных белков, ответственных за превращение световой энергии в химическую; выяснено строение лейцин-связывающего белка, обеспечивающего хемотаксис у бактерий; расшифрована полная структура одного из ключевых ферментов азотистого обмена — аспаратаминотрансферазы.

Данные многочисленных экспериментальных исследований позволили лучше понять природу зависимости между химическим строением и биологическими свойствами пептидов, что поставило на реальную основу решение задач направленного синтеза соединений с заданными свойствами. Так, например, выполнен цикл исследований по анализу строения сложных белковых нейротоксинов (Ю. А. Овчинников) и разработаны оригинальные методы их полного синтеза (В. Т. Иванов).

Советским исследователям принадлежит приоритет в разработке химии биологически важных атипичных пептидов, в частности депсипептидов (М. М. Шемякин, Ю. А. Овчинников). Открыт новый метод синтеза линейных и циклических пептидов и депсипептидов реакцией аминокислотного включения в пептидные системы (В. К. Антонов, А. М. Шкроб).

Развиты 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. Шуккина).

¹ Рисунок опубликован в журнале «Биоорганическая химия», 1982, № 10.

Разработаны новые методы полного синтеза физиологически активных препаратов полипептидной природы (Ю. А. Овчинников, В. Т. Иванов, Г. И. Чипенс). Организовано промышленное производство труднодоступного гормона — инсулина. Найден способ разделения гормонов гипофиза (А. С. Хохлов), разработана технология синтеза окситоцина и ангиотензина (Г. И. Чипенс).

Широкое развитие получили фундаментальные и прикладные исследования в области создания научных основ получения искусственной пищи, начатые по инициативе А. Н. Несмеянова. Разработаны методы получения аминокислот, пептидов, и белков химическим и биологическим путями, исследование химии запаха и вкуса, изучение принципов получения новых пищевых форм (В. М. Беликов, С. В. Рогожин, Р. В. Головня).

К числу первых исследований по химии нуклеиновых кислот относятся работы по определению и сопоставлению нуклеотидного состава дезоксирибонуклеиновых кислот (ДНК) в различных низших и высших органических формах (А. Н. Белозерский). Этот раздел биоорганической химии непосредственно связан с ключевыми исследованиями молекулярной биологии и генной инженерии.

Разработаны принципиально новые подходы к установлению первичной структуры транспортных РНК (А. А. Баев, Д. Г. Кнорре), значительные успехи достигнуты в исследовании взаимосвязи строения и механизма функционирования ДНК. Синтезированы олигомерные фрагменты фаговых и бактериальных ДНК, а также получены отдельные гены (Ю. А. Овчинников, М. Н. Колосов), изучены возможные типы связей аминокислота — нуклеотид в моделях нуклеотидов (М. А. Прокофьев). Создана и успешно испытана первая отечественная установка автоматического синтеза олигонуклеотидов (Д. Г. Кнорре).

Существенными достижениями отмечены успехи советских химиков в исследованиях процессов этерификации, окисления и деструкции целлюлозы и других полисахаридов, таких как гликоген, крахмал, декстраны (А. Е. Фаворский, С. Н. Данилов, М. Ф. Шостаковский, З. А. Роговин, Н. И. Никитин, М. М. Ушаков).

Созданы эффективные методы структурного анализа углеводов, в частности, масс-спектрометрический метод определения последовательности углеводных фрагментов в олигосахаридах (Н. К. Кочетков, О. С. Чижов).

Значительное развитие получила синтетическая химия углеводов, разработаны новые методы образования гликозидной связи (Г. Б. Еляков, А. Я. Хорлин, А. Ф. Бочков), способы получения С-гликозидов (Ю. А. Жданов). Исследована реакционная способность фосфитов и фосфинитов углеводов — промежуточных соединений для синтеза фосфолигированных сахаров (А. А. Петров, Э. Е. Нифантьев).

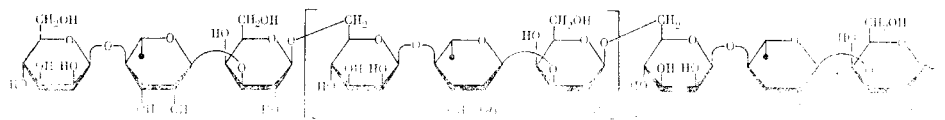


Рис. 26. Структура олигосахарида, обладающего серологической активностью и специфичностью природного О-антигенного полисахарида бактерии *Salmonella newington*

Большое значение имеют исследования моно- и олигосахаридов, входящих в состав биологически важных углеводсодержащих веществ. Н. К. Кочетковым разработаны способы исследования углеводных фрагментов для синтеза структурных элементов антибиотиков, таких как эритромицин, олеандомицин и др. Впервые осуществлен синтез биологически специфичного природного О-антигенного полисахарида бактерии *Salmonella newington* (рис. 26). Эти результаты свидетельствуют о возможности использования искусственных антигенов для приготовления моновалентных вакцин и позволяют объяснить на молекулярном



Рис. 27. Институт физико-органической химии АН Белорусской ССР

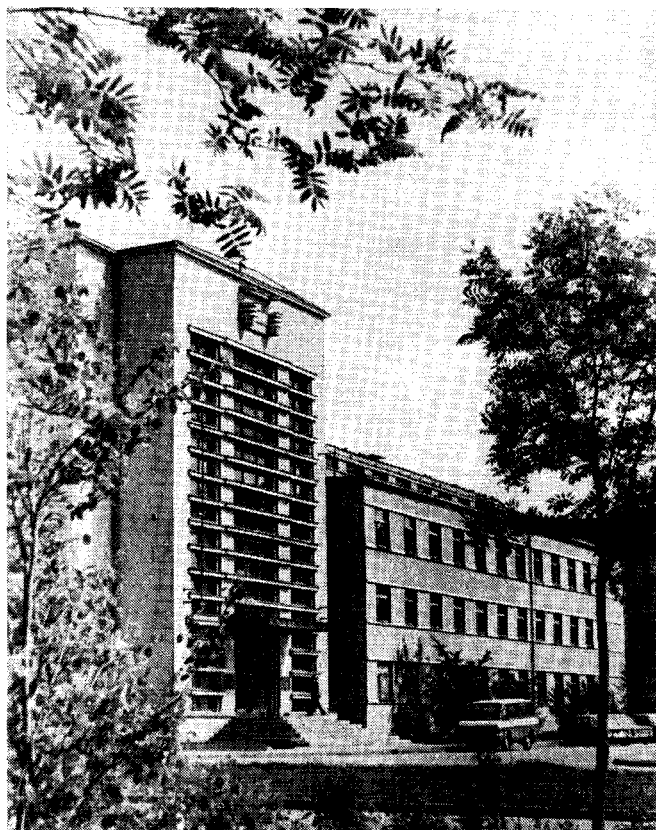


Рис. 28. Институт органического синтеза АН Латвийской ССР

уровне иммунологические свойства бактерий (Н. К. Кочетков). Из клеточных оболочек *Lactobacillus bulgaricus* выделили, химически и биологически охарактеризовали и предложили для клинического изучения новый противоопухолевый препарат (бластолизин) гликопептидной природы (Ю. А. Овчинников, В. Т. Иванов). При обработке вирусов гриппа детергентами выделены гликопротеины — антигены вируса грип-

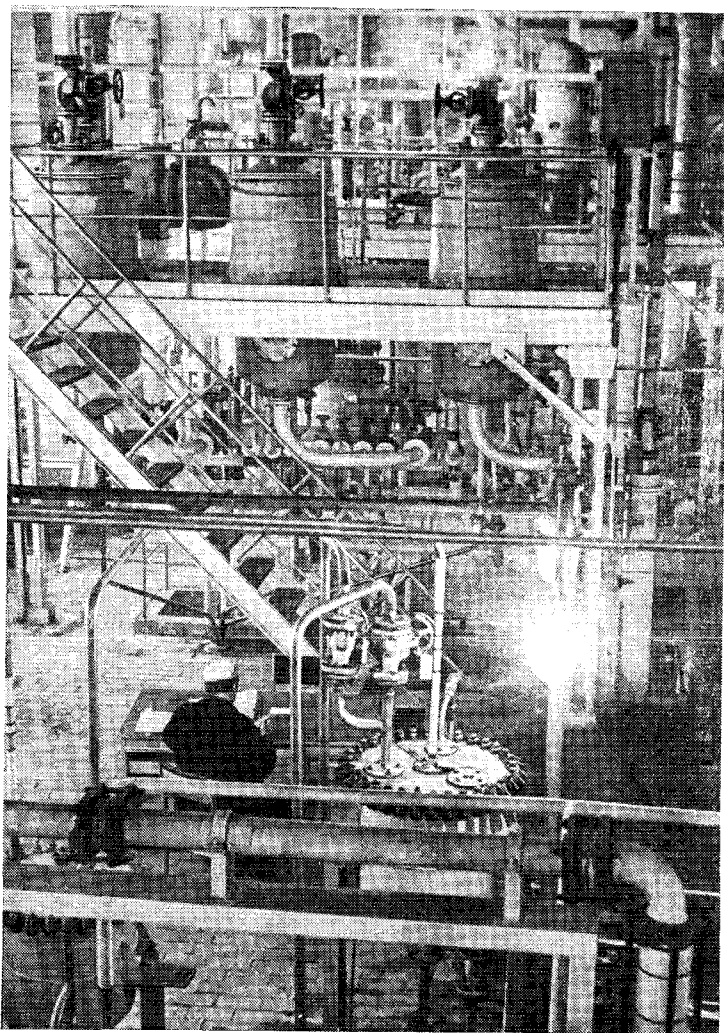


Рис. 29. Один из цехов экспериментального завода Института органического синтеза АН Латвийской ССР

па, составляющие основу субвибрионной гликопротеиновой вакцины (Н. К. Кочетков).

Последние полтора десятилетия отмечены значительными успехами в химии липидов и липотропных биологически важных веществ (витамины, гормоны, антиоксиданты и др.). Изучены особенности состава липидов в биологических мембранах при различных патологических состояниях (Э. В. Дятловицкая, Е. Б. Бурлакова), открыт новый класс липидов на основе двухатомных спиртов (Л. Д. Бергельсон). Разработаны методы синтеза всех основных типов глицеролипидов (Р. П. Евстигнеева), спин- и люминесцентно-меченых фосфолипидов (В. И. Швец). Широко изучены закономерности изменения антиокислительной активности липидов мембран, их взаимосвязь с природными антиоксидантами (Е. Б. Бурлакова). Синтезу природных антиоксидантов и их синтетических аналогов посвящены работы К. И. Дюмаева, Р. П. Евстигнеевой, Г. А. Толстикова, Г. И. Дубура, Л. Д. Смирнова, В. В. Ершова, Г. А. Никифорова, А. А. Володькина. Развиты исследования в области химии простагландинов (Л. Д. Бергельсон, К. К. Пивницкий, Я. Ф. Фрейманис, Ю. Э. Лилле).

Первые работы по химии стероидных гормонов относятся к 30-м годам, когда были предложены методы химической модификации стероидов. В послевоенный период было создано отечественное производство стероидных гормонов на основе холестерина. В 50-х годах в лабо-

ратории И. Н. Назарова были начаты работы по полному синтезу стероидных соединений, развитие впоследствии И. В. Торговым, В. Ф. Кучеровым, С. И. Завьяловым, В. И. Максимовым. Микробиологические и энзиматические превращения стероидов исследованы Г. К. Скрыбным и Н. Н. Суворовым.

Современные проблемы биоорганической химии связаны также с изучением молекулярных механизмов важнейших процессов жизнедеятельности (иммунитет, адаптация, рецепция) и развития патологических состояний. Это направление тесно смыкается с биохимическими, биофизическими и молекулярно-биологическими исследованиями процессов биосинтеза белков (А. С. Спири), энергетики клетки (В. П. Скулачев), функционирования белков как биологических катализаторов (С. Е. Северин), различного рода регуляторных воздействий (Е. С. Северин).

Советским ученым принадлежит приоритет в открытии ключевых стадий механизмов азотистого обмена (А. Е. Браунштейн), мышечного сокращения (В. А. Энгельгардт), фотосинтеза (А. А. Красновский), фиксации азота (М. Е. Вольпин, А. Е. Шиллов). Активно ведутся работы по изучению цитохрома Р-450 (А. А. Ахрем, А. И. Арчаков), пероксидазы и эритрокуприна (Г. Х. Буянтян) — ферментов защиты клетки от экзогенных и эндогенных повреждающих факторов.

Достижения в химии природных соединений вместе с успехами органической химии самых разнообразных классов соединений составляют основу такой важной отрасли, как химия лекарственных и биологически активных соединений.

В СССР создана современная промышленность антибиотиков, производящая все важнейшие антибиотики. К числу наиболее важных химических исследований антибиотиков относятся 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), разработка методов синтеза пенициллинов и их аналогов (И. Л. Кнулянец, И. Т. Струков, С. А. Гиллер), создание общих методов разделения смесей стрептотрицинов (А. С. Хохлов), создание новых отечественных антибиотиков антрациклинового и пиримидотриазинового ряда (Г. Ф. Гаузе, С. М. Навашин). Значительный интерес представляют развиваемые в последнее время свободно-радикальные механизмы действия семихинонного типа для процессов химического и ферментативного восстановления широкого ряда противоопухолевых антибиотиков (рис. 30); установлена зависимость избирательности действия антибиотика от его редокс-потенциала, напряжения кислорода и кислотно-основных свойств среды (Г. Н. Богданов, В. Б. Лужков, В. С. Орлов).

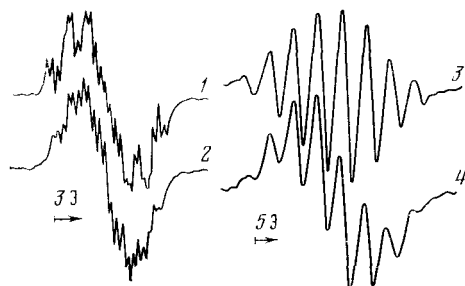


Рис. 30. Спектры ЭПР свободных радикалов, образующихся при химическом восстановлении карминомицина (1), рубомицина (2), реумицина (3) и при ферментативном восстановлении реумицина (4)

Большую группу лекарственных препаратов составляют вещества растительного происхождения, в частности, алкалоиды, химия которых представлена в работах А. П. Орехова, Н. А. Преображенского, А. С. Садыкова, С. Ю. Юнусова.

Принципиально новым направлением в создании противораковых препаратов комбинированного действия является использование орга-



Рис. 31. Институт химии Башкирского филиала АН СССР

нических парамагнитных соединений из класса стабильных нитроксильных радикалов для химической модификации алкилирующих агентов, антиметаболитов и антибиотиков. Новые пути в области направленного синтеза высокоэффективных лекарственных препаратов открывают методы квантовой химии и квантовой биологии.

Перспективы дальнейшего развития и координации работ по биоорганической химии определяются Постановлением ЦК КПСС и Совета Министров СССР «О дальнейшем развитии физико-химической биологии и биотехнологии и использовании их достижений в медицине, сельском хозяйстве и промышленности» (1981 г.). Эта программа, предусматривающая фундаментальные исследования физико-химических основ жизнедеятельности, направлена на создание с помощью методов биотехнологии новых лекарственных средств, препаратов для сельского хозяйства и пищевых продуктов.

5. Нефтехимия

Начало систематических исследований в области химии нефти связано с именами Д. И. Менделеева, В. В. Марковникова, Ф. Ф. Бейльштейна, Н. Д. Зелинского, М. И. Коновалова, Н. М. Кижнера, К. В. Харичкова, С. С. Наметкина, Л. Г. Гурвича.

В первые годы Советской власти был создан ряд специализированных научно-исследовательских организаций. В настоящее время в СССР работает разветвленная сеть учреждений нефтехимического профиля, в которую входят институты и филиалы Академии наук СССР, академий наук союзных республик, отраслевые научно-исследовательские институты, ряд высших учебных заведений. Важную роль во внедрении новых нефтехимических процессов играли промышленные предприятия, (Д. В. Ивановов, Н. В. Лемаев).

Главные направления развития нефтехимии определяются задачами современной нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Среди них изучение химического состава и свойств нефтей; создание научных основ нефтепереработки с целью получения широкого ассортимента нефтепродуктов и смазочных материалов; разработка процессов получения высокооктановых компонентов и углеводородных мономеров (этилен, пропилен, бутadiен, изопрен, стирол, ацетилен и др.) для производства полимеров, каучуков и волокон; синтез функциональных производных углеводородов и технически важных продуктов — присадок к маслам и топливам, поверхностно-активных веществ, растворителей, вспомогательных веществ для переработки полимерных материалов.

Широкое и планомерное изучение химического состава отечественных нефтей было начато С. С. Наметкиным и его сотрудниками в конце 20-х годов; с помощью физических и химических методов был изучен состав нефтей и природных газов многих месторождений Советского Союза, а также основных продуктов нефтепереработки. Важным направлением был встречный синтез модельных углеводов (Н. Д. Зеллинский, А. Ф. Платэ, А. Д. Петров, Р. Я. Левина, А. Л. Либерман). Синтетические углеводородные эталоны положены в основу «комбинированного метода» изучения бензинов прямой гонки (Б. А. Казанский, Г. С. Ландсберг).

После 1960 г. начался новый этап исследований свойств углеводов, характеризующийся широким применением физических (особенно хроматографических и спектральных) методов определения состава и строения компонентов нефтепродуктов (А. В. Топчиев, М. М. Кусаков, Г. Д. Гальперн, П. И. Санин, А. Ф. Платэ, С. Р. Сергиенко, А. А. Петров).

Охарактеризованы состав и свойства нефтей и конденсатов ряда промышленных месторождений, в том числе новых месторождений Западной Сибири, Туркмении и Казахстана. Предложена новая схема химической классификации нефтей Советского Союза. Создается банк данных по составу и свойствам нефтей СССР (Г. Ф. Большаков). Идентифицированы гетероатомные соединения (сернистые, азотистые, кислородные, металлсодержащие) и определено их содержание; найдены пути выделения и утилизации этих соединений. Широко исследованы высокомолекулярные компоненты нефти. Обнаружена новая группа реликтовых углеводов: цикланы с изопреноидной алифатической цепью и изопреноидные алканы (Ю. К. Юрьев, Р. Д. Оболенцев, И. Я. Постовский, Г. Д. Гальперн, И. У. Нуманов, В. Г. Беньковский, С. Л. Гусинская, Н. К. Ляпина, А. А. Петров, А. А. Полякова).

Проведены синтез и спектроскопическое исследование модельных тиофанов, необходимых для идентификации тиофанов сернистых нефтей СССР (Ю. К. Юрьев). Изучены реакции разрушения тиофенового и тиофанового колец, лежащие в основе промышленного обессеривания нефтей.

В нефтях Западной Туркмении изучены нативные асфальтены и гибридные парафино-циклопарафиновые структуры. Предложены пути рационального использования смолисто-асфальтеновой части нефти. Показана эффективность комплексной методики тиокарбамидного комплексообразования и разделения для установления структуры высокомолекулярных фракций (С. Р. Сергиенко, А. С. Эйгенсон). Изучен состав и разработана технологическая схема переработки высоковязких прикаспийских нефтей Казахстана (Н. К. Надиров).

Выполнен цикл работ по использованию фракций нафтенных углеводов нефти, по получению синтетических нафтенных кислот и их применению в различных отраслях народного хозяйства (Б. К. Зейналов, А. М. Ниязов). В числе новых синтезов следует упомянуть синтез метиладамантанов, содержащих 1—4 метильные группы (П. И. Санин, Е. И. Багрий) и непредельных сульфидов рядов бензола, нафталина, тиофена и бензидфурана (Е. А. Викторова).

Проведены исследования взаимодействия комплексных соединений металлов переменной валентности с углеводородами и неуглеводородными соединениями нефти, позволившие предложить оригинальный метод очистки и повышения качества нефтепродуктов. Созданы каталитические системы для процессов демеркаптанизации нефтей и разложения сероводорода до элементарной серы (Н. С. Наметкин, В. Д. Тюрин).

Разработан фотохимический способ выделения зоообразующих элементов из нефтей и нефтепродуктов месторождений Грузии. Показана способность полициклических ароматических углеводов сенсibilизировать фотохимическое окисление нафтенных углеводов минеральных масел.

В области взаимопревращений углеводородов основополагающие работы выполнены по ведущим процессам нефтепереработки: по термическому и каталитическому крекингу, по пиролизу и гидрогенизационным процессам глубокой переработки нефти и облагораживания нефтепродуктов.

В первые годы Советской власти большой вклад в разработку теории и практики крекинга внесли исследования В. Н. Ипатьева, Н. Д. Зелинского, А. Ф. Добрянского, Б. В. Бызова, М. Д. Тиличеева, А. Д. Петрова, С. Н. Обрядчикова, А. Н. Саханова, Н. А. Буткова. В дальнейшем советскими учеными были созданы научные основы термодинамики, кинетики и механизма термического крекинга углеводородов, выполнены обширные работы по крекингу тяжелых нефтяных продуктов с целью получения моторных топлив. Одним из основных предметов академических исследований стали термokatалитические превращения индивидуальных углеводородов. Б. А. Казанский, М. Г. Гоникберг, А. Е. Гаврилова исследовали влияние высокого давления на скорость термического и каталитического 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 изучали К. П. Лавровский и А. М. Бродский.

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. Калининко).

Достигнуты существенные успехи в области математического моделирования и оптимизации процессов термического крекинга; усовершенствованы методы и аппаратура для проведения этих процессов. Предложен новый высокотемпературный способ переработки пиролизной смолы путем ее повторного пиролиза, обеспечивающий преимущественное образование ароматических углеводородов. Разработаны научные основы и схемы комплексной переработки жидких продуктов пиролиза углеводородов нефти с целью выделения из них стирола, циклопентадиена, метилциклопентадиена, а также получения нефтеполимерных смол (Г. М. Мамедалиев, К. П. Лавровский, Н. С. Наметкин).

Разработаны перспективные методы пиролиза углеводородов и других органических соединений в расплавленных металлических средах и электрических разрядах, направленные на получение ацетилена, сажи, этилена и др. продуктов (Н. С. Печуро), а также способы каталитического пиролиза (Я. М. Паушкин, С. В. Адельсон). Разработаны варианты высокоскоростного термоконтakтного пиролиза, позволяющие эффективно перерабатывать различные углеводороды с целью получения моторных топлив и мономеров (В. С. Алиев).

Установлен механизм высокотемпературного (выше 1000°C) гидродеалкилирования толуола и показано, что реакция протекает через образование метилциклогександиенильных радикалов с последующим их распадом на бензол и метильный радикал (Ю. А. Колбановский).

Перспективным для получения ряда важных химических продуктов оказался метод проведения химических реакций в плазменной струе при $2000\text{--}3000^{\circ}$ (Л. С. Полак). Разработаны научные основы ряда плазмохимических процессов получения ацетилена и технического водорода из природного газа, непредельных углеводородов из жидких нефтепродуктов и сырой нефти, синтез-газа для производства винилхлорида. Осуществляется промышленная реализация этих процессов на ряде химических комбинатов.

Широко распространенный в настоящее время каталитический крекинг берет начало в работах В. Н. Ипатьева, С. В. Лебедева, Л. Г. Гурвича, посвященных превращениям углеводородов и кислородсодержащих соединений на алюмосиликатных катализаторах. В дальнейшем исследования механизма и кинетики каталитического крекинга, реак-

ций, составляющих этот сложный процесс, природы алюмосиликатных катализаторов были проведены в работах А. В. Фроста, А. В. Топчиева, Ю. Г. Мамедалиева, М. Ф. Нагиева, А. А. Петрова, К. В. Топчиевой, Г. М. Панченкова, В. С. Гутыри, В. С. Алиева.

Развитие работ в области термических и каталитических превращений углеводов обусловило появление гидрогенизационной переработки нефтяных фракций, смол и индивидуальных углеводов (Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский, Н. М. Караваев, И. Б. Рапопорт, А. Д. Петров, Б. К. Климов, А. В. Лозовой, А. Ф. Платэ, М. С. Немцов, Д. И. Орочко, В. И. Карпов, И. В. Калечиц). Были созданы научные основы процессов получения искусственного жидкого топлива, каталитических процессов облагораживания нефтепродуктов и получения высокооктановых компонентов и мономеров: ароматизации, риформинга, изомеризации, дегидрирования углеводов.

Была открыта каталитическая дегидрогенизация парафинов состава C_6 и выше (Б. Л. Молдавский, В. И. Каржев, Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ), что создало возможность синтеза ароматических углеводов на основе доступных парафиновых углеводов.

С целью получения мономеров синтетического каучука (бутадиена, изопрена и стирола) из соответствующих парафинов и олефинов были проведены работы по каталитическому дегидрированию *n*-парафинов, *n*-олефинов, этилбензола (А. А. Баландин, М. Я. Каган, Б. А. Казанский, Ю. Г. Мамедалиев, Н. И. Шуйкин, С. Р. Сергиенко, В. С. Алиев).

Изучение алкилирования ароматических и парафиновых углеводов, обусловленное необходимостью синтеза высокооктановых компонентов моторного топлива, было начато 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 были исследованы в работах А. В. Топчиева, Ю. Г. Мамедалиева, М. А. Далина, Я. М. Паушкина, В. И. Исагульянца.

Фундаментальные исследования каталитических превращений углеводов, выполненные Н. Д. Зелинским, Б. А. Казанским, А. А. Баландиным, послужили основой для построения теории гидро- и дегидрогенизационного катализа и для разработки многих практически важных процессов.

Разработаны высокоэффективные и селективные катализаторы, в частности катализаторы гидрометилирования толуола и дегидрогенизации гексана для получения бензола, катализаторы дегидрогенизации этилбензола в стирол. Изучены механизмы дегидроциклизации парафинов и олефинов C_6 — C_8 . Исследована дегидроконденсация при каталитическом образовании смолистых и углеобразных продуктов (М. Г. Гоникберг, М. И. Розенгарт, И. И. Брусов, Г. М. Марукян, Г. В. Исагульянц).

Разработан экономичный процесс производства дивинила путем одностадийного дегидрирования бутана на алюмохромовом катализаторе (О. Д. Стерлигов). Предложены палладий-цеолитный катализатор изомеризации углеводов, цеолитный катализатор алкилирования бензола олефинами, катализаторы с добавками окислов редкоземельных элементов, активные в процессах гидрирования и дегидрирования и не вызывающие скелетной изомеризации (Х. М. Миначев).

Разработаны цеолитсодержащие катализаторы крекинга в матрице природных и модифицированных гумбина и клиноптилолита, а также катализаторы изомеризации алкилароматических углеводов (Л. Д. Меликадзе, Е. М. Бенашвили).

Создан новый никельалюмосиликатный катализатор на основе цеолитов для получения разветвленных углеводов C_5 и C_6 , которые являются сырьем для производства изопрена и высокооктанового компонента бензина.

Разработаны перспективные способы осуществления промышленно-важных реакций дегидрирования олефинов, гидрирования диенов и дициклодиенов на мембранных катализаторах, позволяющие проводить

в одном реакторе две реакции с высокими скоростями и выходами. Найлены мембранные катализаторы для практически важных реакций гидродеалкилирования алкилароматических углеводородов, изомеризации алканов (В. М. Грязнов, В. С. Смирнов).

Предложен принципиально новый метод получения различных типов чепредельных соединений реакцией сопряженного дегидрирования, протекающей по радикально-цепному механизму (Т. М. Нагиев).

Разработаны полифункциональные полиметаллические катализаторы крекинга, риформинга, гидрокрекинга и ароматизации, позволившие повысить выход целевых продуктов переработки нефти (Н. К. Надиров).

Для процессов дегидрирования бутана и изобутана, *n*-бутиленов и изоамиленов в целях подавления побочных реакций и повышения выхода целевых продуктов применен прием ингибирования (П. А. Кирпичников).

Разработан метод термоконтактной деасфальтизации тяжелого гудрона, позволяющий получить выход дистиллатных фракций до 70%.

За последние годы расширилось изучение реакций взаимопревращения углеводородов с использованием методов металлокомплексного катализа. Созданы оригинальные каталитические 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 металлокомплексных катализаторов (Б. А. Долгопоск, В. А. Кабанов, Г. А. Толстиков, Б. А. Кренцель, В. М. Вдовин, В. С. Алиев, В. С. Гутыря, В. Ш. Фельдблюм).

Найлены новые гомогенные высокоселективные катализаторы для олигомеризации олефинов и 1,3-диенов, а также каталитическая система для димеризации этилена в *транс*-бутен-2 (Институт химии Башкирского филиала АН СССР).

Предложены и изучены системы метатезиса α -олефинов и кремний-олефинов на основе силикагеля и ряда элементоорганических комплексов переходных металлов, фиксированных на различных минеральных и органических носителях (М. Е. Вольпин, Б. А. Долгопоск, Ю. И. Ермаков).

Синтез функциональных производных углеводородов или собственно нефтехимический синтез является самым обширным разделом нефтехимии по числу и разнообразию используемых реакций и получаемых при этом продуктов и полупродуктов. Для собственных нужд нефтехимическая промышленность использует функциональные производные прежде всего как сырье для получения мономеров при многотоннажном производстве полимеров.

Методы синтеза олефинов и диенов на основе доступных кислородсодержащих соединений были предложены В. Н. Ипатьевым на примере каталитической дегидратации спиртов. С. В. Лебедев предложил и разработал эффективный процесс превращения этанола в бутадиен. Эти работы сыграли решающую роль в созданном впервые в СССР в 1931—1932 гг. промышленном производстве синтетического каучука.

На основе открытого А. Е. Фаворским способа получения изопрена из ацетона и ацетиленов 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.

На основе исследований, проводящихся под руководством М. С. Немцова и М. И. Фарберова, создан эффективный промышленный метод синтеза изопрена из изобутилена и формальдегида.

В последние годы производство каучуков, обладающих повышенной стойкостью при высокой и низкой температурах и в агрессивных средах, развивается на основе результатов исследований синтеза кремнийорга-

нических мономеров (К. А. Андрианов, А. Д. Петров) и фторированных непредельных соединений (И. Л. Кнунянц, В. А. Пономаренко, С. В. Соколов, В. С. Шпак).

Исключительно высокими качествами обладают полиуретановые каучуки, а также полиэтилен и полипропиленгликоли, получаемые из мономеров, содержащих эпоксидное кольцо. Эпоксидирование олефинов надкислотами лежит в основе известного метода получения α -окисей олефинов, предложенного Н. А. Прилежаевым. В последние годы исследования этой реакции развиваются М. С. Малиновским.

Мировое производство окиси пропилена в настоящее время в основном базируется на процессе каталитического эпоксидирования пропилена органическими гидропероксидами. Исследования этого процесса проводятся М. А. Далиным, Б. Р. Серебряковым, А. Г. Ликумовичем, Х. Е. Хчеяном.

Получение окиси этилена методом газофазного каталитического окисления освоено промышленностью и теоретически обосновано в работах М. И. Темкина. Новая высокопроизводительная система для проведения экзотермических реакций позволила существенно увеличить скорость процесса и выход целевых продуктов при окислении этилена и других углеводородов.

Синтез ацетальдегида, винилацетата и алкилкетонов гомогенно-каталитическим окислением олефинов в присутствии комплексов платины и палладия служил предметом исследований Я. К. Сыркина, И. И. Моевсеева, Х. Е. Хчеяна. В последние годы для этих реакций в качестве катализаторов успешно используются гетерополикислоты (Г. К. Боресков, К. И. Матвеев). Большой раздел современного нефтехимического синтеза составляет исследование и практическое осуществление реакции карбонилирования непредельных углеводородов (оксосинтез) с получением насыщенных альдегидов, кислот, амидов (Д. М. Рудковский, Я. Т. Эйдуз, Я. Ю. Алиев, А. Л. Лapidус, Н. С. Имянитов).

Жидкофазное окисление углеводородов и их производных широко изучалось в работах С. С. Наметкина, П. И. Мошкина, Н. И. Черножукова, К. И. Иванова, П. Г. Сергеева, А. Н. Башкирова, В. В. Камзолкина, В. К. Цыковского, Б. К. Зейналова и многих других исследователей. В итоге получен богатый теоретический материал и предложено для практического использования несколько технологических процессов окисления углеводородов.

В СССР впервые создан оригинальный процесс получения фенола и ацетона путем окисления изопропилбензола до гидроперекиси с последующим гетеролитическим распадом гидроперекиси. Изопропилбензол служит также источником получения важного мономера — α -метилстирола (П. Г. Сергеев).

А. Н. Башкиров и В. В. Камзолкин обосновали, разработали и широко применили принцип управления процессом жидкофазного окисления путем введения в систему так называемых стоп-реагентов — веществ, обеспечивающих превращение реакционноспособных промежуточных продуктов в стабильные по отношению к окислению соединения. С использованием этого принципа разработаны новые процессы жидкофазного окисления с повышенной селективностью: парафинов C_{11} — C_{18} в высшие вторичные спирты, циклогексана в циклогексанол, изопарафинов во вторичные и третичные спирты, а также способы получения непредельных спиртов, гликолей, окисей олефинов.

С использованием метода окислительного аммонолиза ароматических углеводородов, парафинов, хлоралкилбензолов разработаны одностадийные синтезы ценных азотсодержащих полупродуктов — нитрилов, динитрилов, имидов (С. Д. Мехтиев, Б. В. Суворов, Т. Н. Шахтахтинский, М. А. Далин).

Разработаны новые высокоэффективные катализаторы для окислительного аммонолиза углеводородов и для процессов получения ряда ароматических нитрилов, на базе которых создаются огнестойкие во-

локна, ударопрочные пластмассы и важные химические продукты (Р. Г. Ризаев, Т. Н. Шахтахтинский).

Разработаны одностадийные способы синтеза высших первичных, вторичных или третичных алкиламинов и диаминов восстановительным аминированием кислородсодержащих соединений (А. Н. Башкиров, Г. А. Клигер).

Исследования галогенирования нефтяных углеводородов, начатые В. В. Марковниковым, в области хлорирования были развиты в работах А. В. Топчиева, Н. И. Шуйкина, Ю. Г. Мамедалиева, Б. А. Кренцеля. Осуществлена реакция оксихлорирования этилена с образованием винилхлорида в одноимпульсной установке адиабатического сжатия (Ю. А. Колбановский). Разработана новая технология процесса совместного получения хлористого аллила и хлора, являющегося одной из стадий сбалансированного производства эпихлоргидрина и глицерина. Хлорсодержащие производные пропилена, образующиеся в виде отходов производства глицерина, с помощью окислительного хлорирования переводятся в тетрахлорэтилен (Т. Г. Алхазов).

Синтез фторпроизводных углеводородов, исследованный в работах И. Л. Кнунянца, А. В. Фокина и их сотрудников, рассмотрен в разделе «Элементоорганические соединения».

Изучение закономерностей процессов нитрования углеводородов было начато в работах М. И. Коновалова, С. С. Наметкина и затем продолжалось П. П. Шорыгиным, А. И. Титовым, А. В. Топчиевым, В. П. Алания, С. С. Новиковым, М. И. Усановичем, В. Я. Штерном.

В нефтехимическом синтезе технически полезных продуктов весьма важными являются процессы получения поверхностно-активных веществ, присадок к смазочным маслам и сырья для них. Проблемы синтеза поверхностно-активных веществ разрабатывали С. С. Наметкин, А. Д. Петров, А. Н. Башкиров, Г. И. Никишин, С. И. Файнгольд, М. А. Гершеневич. Среди этих исследований необходимо отметить освоение и совершенствование метода окисления парафинов в жирные кислоты, синтез высших жирных спиртов, их этоксиатов и алкилсульфатов, алкиларилсульфонатов. Работы по получению присадок к смазочным маслам, которые были начаты С. С. Наметкиным и продолжены П. И. Саниным и А. М. Кулиевым, получили за последние годы существенное развитие. Созданы металлополимерные присадки, обеспечивающие повышенную термоокислительную стабильность смазочных материалов (В. А. Проскуряков).

Разработаны новые антиокислители и ингибиторы коррозии для нефтепродуктов, а также новые антимикробные присадки для биологического способа защиты нефтепродуктов от повреждения микроорганизмами (А. Н. Иванов, А. М. Кулиев, П. И. Санин, Е. Д. Радченко). Разработаны способы получения ряда новых хлорсодержащих ингибиторов и присадок к топливам и маслам с использованием реакции оксихлорирования нефтяных фракций (М. М. Гусейнов).

Созданы научные основы и разработана технология получения высококачественных смазочных масел на базе минеральных нефтяных масел и продуктов олигомеризации α -олефинов и алкилирования ароматических углеводородов.

Доведена до промышленного освоения методика получения смазочных масел из сернистых нефтей (Е. Д. Радченко). Разработаны полифункциональные присадки к моторному и котельному топливу из нефтяных продуктов, а также создан большой ассортимент трансмиссионных, гидравлических и энергетических масел.

Большой, интенсивно развивающийся в последние годы раздел нефтехимического синтеза — это каталитические синтезы углеводородов и спиртов на основе окислов углерода и водорода. Механизм, кинетика и катализаторы этих синтезов широко изучались в работах Х. М. Миначева, А. Н. Башкирова, Я. Т. Эйдуса, А. Я. Розовского, Ю. Б. Кагана, С. М. Локтева, А. Л. Лапидуса.

6. Химия твердых топлив

Наука о топливе в нашей стране создавалась с участием таких крупных ученых, как И. М. Губкин, С. С. Наметкин, Н. П. Чижевский, А. А. Скочинский, Л. М. Сапожников, Ю. А. Жемчужников, Н. М. Караваев, А. Б. Чернышев, Г. Л. Стадников, А. Ф. Добрянский. Коксохимическая комиссия, возглавляемая А. Е. Порай-Кошицем и Н. М. Караваем, руководила работами по обеспечению сырьем развивающейся промышленности органического синтеза и участвовала в изучении возможностей увеличения ассортимента химических продуктов для органического синтеза на базе переработки углей.

Была разработана классификация углей, которая позволила дифференцировать угли на энергетическое топливо и сырье для получения высококачественного кокса, химических продуктов и материалов.

Развита теория образования кокса из угольных смесей. Работы Л. М. Сапожникова по термическому разложению углей и формированию пластической угольной массы коренным образом изменили представления о действии различных факторов на структурные превращения угольных веществ.

Теоретические исследования генезиса углей позволили установить механизм геобioхимических процессов превращения растений в угли. Предложена химическая теория образования богхедов и смешанного гумусо-сапропеллитового происхождения углей (Г. Л. Стадников).

Созданы научные основы углепетрологии (Ю. А. Жемчужников, И. И. Амосов, И. В. Еремин). Разработан проект петролого-геохимической классификации ископаемых углей, который основан на их генетических параметрах, отражающих молекулярную структуру, состав и природные особенности. Классификация позволяет осуществлять прогноз пригодности углей для использования их в разных технологических процессах переработки твердых топлив.

В различных институтах нашей страны проводится с применением современных аналитических и физических методов (ИК, ЭПР-спектроскопия, хроматомасс-спектрометрия) анализ состава углей разных месторождений. Установлены полимерная структура основного органического вещества углей и природа гуминовых веществ (В. И. Касаточкин, Л. Л. Нестеренко).

Большое внимание уделяется важной проблеме получения жидкого топлива и ценных продуктов из углей. Созданы научные основы, совершенствуются существующие и разрабатываются новые технологии гидрогенизации угля. За счет применения активных катализаторов, растворителя — донора водорода и добавок — ингибиторов полимеризации необходимое давление водорода снижено с 300—700 до 100 атм. Разработан способ совместной гидрогенизации угля с высокосернистой нефтью, позволяющий получать на выходе ~50% котельного топлива и значительные количества моторного топлива, фенолов, бензола и других продуктов (А. А. Кричко, А. В. Лозовой).

Найден новый класс комплексных гетерогенных катализаторов гидрогенизации угля на основе солей переходных металлов с оксокислотами (В. И. Спицын, Е. А. Букетов).

Проведены исследования по синтезу гетерогенных катализаторов на основе молибдена и кобальта, применяемых в процессе гидрогенизации угля. Изучены закономерности превращения органической массы угля в присутствии различных инициаторов ожигения угля. Разработаны рекомендации по применению отечественных катализаторов взамен импортных в процессах гидрирования пироконденсата в бензол (А. А. Кричко, Ю. Г. Камбаров).

Проводятся работы по усовершенствованию способов газификации углей и дальнейших синтезов на основе СО и H_2 с применением новых реакторов, каталитических систем, тепла высокотемпературных ядерных устройств (С. Д. Федосеев, В. В. Струминский, Х. М. Миначев).

Созданы методы так называемых энерготехнологической и энергохимической переработки твердых топлив (А. Б. Чернышев, З. Ф. Чуханов). Разрабатываются способы окислительной переработки углей, торфа и сланцев с получением ди- и поликарбоновых кислот (И. И. Лиштван, Т. А. Кухаренко, А. С. Фомина).

Развиваются работы в области коксования углей. Установлено существование последовательных макрокинетических стадий превращения веществ углей при их деструкции (М. Г. Скляр, Г. Н. Макаров).

Предложен метод каталитического гидрирования углей в отсутствие растворителей; при этом получают продукты, растворимые в органических растворителях (Л. М. Литвиненко, С. Н. Баранов).

Изучена кинетика термического разложения и окисления бурых углей Канско-Ачинского месторождения. Показано, что эти процессы носят свободно-радикальный характер, а образующиеся в них парамагнитные центры являются стабильными радикалами (А. Ф. Луковников).

Изучены закономерности распределения в углях редких элементов и цветных металлов (А. З. Юровский, В. Н. Ратынский). Разработана и внедрена технология получения концентратов редких элементов из угля и углистых продуктов.

Показано, что неоднородные угли петрографически можно рассматривать как композиционные материалы. Разработаны научные основы подбора углеродистых наполнителей на базе углей и антрацитов для электродной промышленности (Н. Н. Шипков, Г. Б. Скрипченко). Создана и внедряется технология широкомасштабного производства строительных материалов (пористых наполнителей, эффективной строительной керамики) из отходов углеобогащения (М. Я. Шпирт).

Проводится анализ состава сланцев различных месторождений с возрастом до 1 млрд. лет; создана классификация алифатических структурных элементов органического вещества. Исследования процесса каталитической гидрогенизации сланцев в присутствии органического растворителя, их конверсии с водой показали перспективность их переработки с целью получения сырья для химической промышленности и для синтетического жидкого топлива (И. Р. Клесмент).

Разрабатываются и внедряются новые методы промышленной переработки горючих сланцев в смолы, газ и другие продукты (В. А. Прокураков, Г. А. Ластовкин, Е. Ф. Петухов).

Разработаны и внедрены в народное хозяйство комплексные методы переработки карпатских менилитовых сланцев для производства асфальтобетонов, рубероида, а также ячеистого материала и специальных теплоизоляционных изделий, применяемых для изготовления точных приборов (И. Л. Гринберг).

Исследуются природа и свойства торфа и пути его использования в народном хозяйстве. Изучены ионнообменные свойства, кинетические закономерности термоокислительной и окислительной деструкции торфа; установлено влияние катионного состава торфа на формирование его структуры и на свойства поверхности. Это позволило разработать научные основы получения из торфа активных сорбционных материалов, применения его для очистки среды от газообразных, твердых и жидких загрязнений, для улавливания паров цветных металлов, поверхностно-активных веществ и нефтепродуктов, для получения катализаторов, металлоуглеродных волокон (И. Н. Лиштван, П. И. Белкевич, В. Е. Раковский).

Предложены способы получения новых физиологически активных кормовых добавок — осажаренного торфа, торфо-бардяной кормовой смеси, торфоамидоконцентратной кормовой добавки.

Выявлены закономерности направленного изменения агрохимических свойств торфа, разработана технология промышленного производства комплексных гранулированных удобрений. Разработана и проверена в опытно-промышленном масштабе технология получения белково-витаминных кормов и ростовых веществ из торфа.

7. Химия древесины

Древесина представляет собой перспективный вид возобновляемого сырья для химической переработки, получения важнейших материалов в первую очередь целлюлозы, бумаги, картона, эфиров целлюлозы для полимерной промышленности.

Химия древесины особенно быстро начала развиваться в нашей стране в последние десятилетия. Важнейшую роль в этих исследованиях сыграл А. Я. Калниньш. Изучается структура древесной ткани; субмикроскопическое строение клеточных оболочек; распределение в них основных химических компонентов; их изменения в процессах делигнификации, а также при других химических, биохимических и физических воздействиях; роль этих изменений в формировании получаемой из древесины целлюлозы и других продуктов (В. С. Громов). Исследуются процессы образования надмолекулярной структуры компонентов древесины, их функции. Показана обоснованность рассмотрения древесины как поперечно-сшитого полимера, свойства которого зависят от количества сшивок в клеточных стенках (П. П. Эриньш).

Изучаются превращения древесины при химическом, ферментативном, механическом и тепловом воздействиях, особенно направленный термолиз древесины и лигнинных отходов (А. И. Киприанов, А. Н. Кислицын).

Совершенствуются методы получения из древесины целлюлозы, изучается кинетика и механизм этих процессов. Особое внимание уделяется созданию новых способов делигнификации древесины, позволяющих получать целлюлозу и другие продукты без загрязнения окружающей среды, в частности, окислительные методы делигнификации (Ю. Н. Непенин, Ю. Г. Бутко, М. А. Иванов, Б. А. Богомолов, В. М. Резников).

Исследуется строение и свойства гемицеллюлоз, содержание которых в древесине достигает 30% по массе, и их химические превращения. Это позволяет усовершенствовать технологические процессы получения фурфурола, белково-витаминных кормовых дрожжей и других ценных для народного хозяйства продуктов. Разрабатываются новые виды термостойких волокнистых и пленочных материалов, обладающих специфическими сорбционными, каталитическими свойствами для применения в новой технике (М. С. Дудкин, А. И. Усов).

В. Н. Сергеевой изучаются процессы превращения природного лигнина и активации технических лигнинов путем химического и энзиматического воздействия. Изучено превращение природного лигнина при азотнокислой варке древесины с целью получения целлюлозы; разработаны синтезы новых активных производных гидролизного лигнина и лигносульфонатов: олигоэфиров и жестких пенополиуретанов для использования в мебельной промышленности; синтезированы ряд лигнокремнийорганических соединений, обладающих повышенной термоустойчивостью и пластичностью. Изучаются процессы ферментативной конверсии технических лигнинов с целью получения из непищевого сырья эффективных добавок к кормам животных и птиц. Рассматривается природа этого компонента и механизм его превращений при технологических процессах. Поиски путей использования лигнина проводятся М. И. Чудаковым, Э. И. Чуфиной, Б. Д. Богомоловым.

Исследован процесс окисления лигнина по электрофильному механизму перекисью водорода в присутствии катализаторов, на основании чего разработаны основы одностадийного высокоизбирательного метода делигнификации древесины с целью получения целлюлозы.

Важный раздел химии древесины представляют собой методы получения из нее различных ценных веществ. Изучены фенольные соединения коры, хвои и древесины хвойных пород Сибири и Дальнего Востока. Разрабатываются способы выделения смолистых веществ, фитонцидов, белково-витаминных концентратов.

Изучены физико-химические основы получения концентрированных растворов целлюлозы в бинарных системах органический растворитель—четыреокись азота и определены условия коагуляции для формирова-

ния модифицированных гидратцеллюлозных волокон, пленок типа целлофана и купрофана, полупроницаемых пленочных мембран (Ф. Н. Капущкий).

Разработаны теоретические основы промышленной технологии этого нового класса полимерных материалов; технологический процесс реализован на ряде химических и целлюлозно-бумажных предприятий страны (Э. Л. Аким).

Разработаны теоретические основы и технология промышленного производства более 20 видов целлюлозных композиционных материалов и синтетической бумаги, некоторые из них внедрены в промышленность.

На основании нового теоретического подхода, базирующегося на гипотезе дифференциального катализа, направленно изменен механизм процесса образования фурфурола при гидролитической деструкции пектозанов; это позволило впервые в мировой практике решить проблему полного использования всего полисахаридного комплекса лиственной древесины при ее двухстадийной переработке с получением сахаров, перерабатываемых далее на кормовые дрожжи. Новая технология принята к внедрению в производство. Степень использования сырья возрастает при этом с 20 до 80%, а количество отходов сокращается в три раза (Н. А. Ведерников).

Изучение термического распада в вакууме древесины и других целлюлозосодержащих соединений легло в основу создания нового метода переработки растительных материалов с получением в качестве основного продукта левоглюкозана. Осуществлена полимеризация левоглюкозана и его эфиров; в результате получены разветвленные и высокомолекулярные линейные полисахариды, обладающие пленкообразующими свойствами, а также ряд сополимеров с эпихлоргидрином, оксациклубутаном, тетрагидрофураном. На базе левоглюкозана и его эфиров получены термостойкие пенополиуретаны, пленки, клеевые композиции (О. П. Голова, Р. Я. Перникис). Синтезированы неперелетные полифункциональные олигомеры левоглюкозана, способные к трехмерной полимеризации, и на их основе получены густосетчатые полимеры обладающие повышенной твердостью, термостойкостью и малыми усадками.

Под руководством В. П. Карливанна синтезированы гидроксилсодержащие олигоэфиры на основе образующегося при варке целлюлозы продукта отхода — таллового масла, которое применяют для получения жестких пенополиуретанов в холодильной технике, в строительстве.

В живых тканях лиственницы и тополя обнаружены простагландины, которые ранее находили только у представителей животного мира. Простагландины растительных тканей впервые выделены и идентифицированы; показана их идентичность простагландинам, выделенным из семенной жидкости теплокровных животных и человека. Эти исследования открывают новые доступные источники получения важных биологически активных веществ (Э. Д. Левин).

IV. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Становление науки о полимерах как самостоятельной области химии относится к началу XX столетия. Первые исследования в этой области в нашей стране проведены химиками-органиками А. М. Бутлеровым, И. П. Остроумовым, П. П. Шорыгиным, И. Л. Кондаковым, А. А. Кракау. Важное значение для формирования современных представлений о полимеризации, в частности анионной, имели ранние работы С. В. Лебедева по диеновым и алкеновым углеводородам. С. В. Лебедев впервые разработал метод синтеза бутадиенового каучука и в 1932 г. организовал его первое в мире промышленное производство.

Успешно развивались фундаментальные исследования полимеризационных процессов. С. С. Медведев еще в 30-х годах впервые установил свободно-радикальную природу активных центров процесса роста цепей, инициированного перекисями, сформулировал понятие о передаче цепи. В последующие годы исследования, выполненные этой школой,

внесли значительный вклад в разработку кинетической теории радикальной полимеризации в массе (Х. С. Багдасарьян, А. Д. Абкин).

Открытие Б. А. Долгоплоском окислительно-восстановительного инициирования легло в основу разработки промышленных процессов эмульсионной полимеризации при синтезе каучуков.

Новые представления о механизме эмульсионной полимеризации внесло открытие явления дробления капель мономера под действием эмульгатора, играющее существенную роль в образовании полимерно-мономерных частиц. Использование сочетаний ионогенных эмульгаторов, играющих роль дробящих агентов, с другими низкомолекулярными соединениями (спиртами, амидами) дало возможность проводить полимеризацию с высокой скоростью при пониженных концентрациях эмульгатора и получать высокостабильные концентрированные латексы различных полимеров (А. Н. Праведников, И. А. Грицкова).

Были изучены кинетика и механизм анионной полимеризации и установлено влияние природы щелочного металла на состав и строение образующихся полимеров (С. С. Медведев, А. Р. Гантмахер, А. А. Коротков, Б. Л. Ерусалимский).

С. С. Медведев, А. Р. Гантмахер, Б. Л. Ерусалимский исследовали механизм полимеризации многих непредельных соединений в присутствии катионных катализаторов. Была изучена специфика катионной полимеризации циклов (Н. С. Ениколопов, С. Г. Энтелис, Е. Б. Людвиг).

В СССР впервые был осуществлен стереоспецифический синтез 1,4-цис-полиизопрена (А. А. Коротков). Большой вклад в изучение процессов стереоспецифической полимеризации олефинов внесли А. В. Топчиев, Н. М. Чирков, Г. А. Разуваев, и их ученики. В работах Б. А. Долгоплоска и Е. И. Тиняковой была установлена роль соединений переходных металлов в комплексных катализаторах и предложено несколько новых каталитических систем, в том числе *n*-аллильные комплексы для стереоспецифической полимеризации диеновых углеводородов, выявлен цепной характер полимеризации циклоолефинов с раскрытием цикла и карбениый механизм реакций этого типа.

Исследования механизмов равновесной и неравновесной поликонденсации (К. А. Андрианов, С. Н. Ушаков, В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, Л. Б. Соколов, С. В. Виноградова) выявили влияние сопутствующих реакций и условий проведения процесса на средние молекулярные массы продуктов и их молекулярно-массовые распределения. Работы В. В. Коршака, И. Л. Кнунишца, З. А. Роговина, А. Н. Несмеянова, Р. Х. Фрейдлиной, А. А. Стрепихеева легли в основу промышленного производства полиамидов и ароматических полиэфиров. Изучение поликонденсации ди- и полиолов и двухосновных кислот в присутствии непредельных одноосновных кислот (А. А. Берлин) привело к созданию общего метода синтеза полимеризационно-способных олигомеров с концевыми или регулярно повторяющимися реакционными группами (метод конденсационной теломеризации).

В работах Б. А. Жубанова исследованы закономерности неравновесной поликонденсации, получен ряд новых термостойких полимеров на основе полиамидокислот, полигетероариленов, полиэфиров и др.

Были разработаны методы синтеза полимеров: окислительная дегидрополиконденсация, полидиазотирование, поликоординация, полициклизация. Это позволило получить высокотермостойкие полимеры с системой сопряженных ароматических и гетероциклических ядер, имеющие полупроводниковые и каталитические свойства (В. В. Коршак, А. М. Сладков, А. А. Берлин, Б. И. Ляогонький, М. И. Черкашин, Б. А. Кренцель, Б. Э. Давыдов, И. Л. Котляревский, Я. М. Паушкин).

Н. С. Ениколопов и А. А. Жаров обнаружили, что при сдвиге под сверхвысоким давлением полимеризационные и некоторые поликонденсационные процессы протекают с огромными скоростями, и детально изучили эти явления.

Установлена возможность влияния комплексообразователей на скорость и направление элементарных актов инициирования, роста и пере-



Рис. 32. Институт химических наук АН Казахской ССР

дачи цепи при радикальной полимеризации; это положило начало новой главе в учении о полимеризационных процессах — комплексно-радикальной полимеризации (В. А. Кабанов, В. П. Зубов, Ю. Д. Семчиков).

Изучены особенности неингибированной и ингибированной гетерофазной полимеризации многофункциональных мономеров и олигомеров вплоть до глубоких стадий превращения (Г. П. Гладышев, Г. В. Королев, Н. Н. Творогов). Эти исследования создали научную основу для разработки промышленных процессов получения и модификации ряда полимерных материалов.

Исследования процессов полимеризации мономеров, адсорбированных на поверхности, послужили основой оригинального метода капсулирования сыпучих тел (А. Н. Праведников, А. Д. Абкин).

Модификация свойств полимеров, композиционных материалов и готовых изделий из них является одним из важнейших направлений химии и физики высокомолекулярных соединений.

Одним из наиболее важных видов модификации полимеров является вулканизация каучуков — процесс, известный еще в прошлом веке и до сих пор играющий решающую роль в производстве резины. Существенный вклад в изучение закономерностей и механизмов вулканизации каучуков внесли Б. А. Догадкин и его ученики.

Были разработаны композиции олигомеров с каучуками и термопластиками и созданы 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, М. С. Акутин).

Исследованы процессы модификации целлюлозы путем прививки, сшивки и частичной замены функциональных групп, активации целлюлозы к реакциям эфирирования (З. А. Роговин, С. Н. Ушаков, С. Н. Дашков, Х. У. Усманов). Соплимеры на основе оксиэтилцеллюлозы, оксипропилцеллюлозы, карбоксиметилцеллюлозы по существу представляют собой новый тип высокомолекулярных полимерных материалов, который, по-видимому, найдет применение в нефтяной, химической, целлюлозно-бумажной и других отраслях промышленности в качестве загустителей водных растворов, агентов, снижающих гидродинамическое сопротивление, флокулянтов (М. М. Котон).

Изучены механизмы химических превращений полимеров под действием радиации (деструкция, сшивание) и предложен ряд приемов радиационно-химической модификации полимерных материалов

(В. Л. Карпов). Использование плазмы тлеющего разряда для обработки поверхностей полимерных покрытий нашло применение при создании диэлектриков для тонкопленочных конденсаторов, при разработке метода и технологии нанесения защитных антикоррозионных, оптически прозрачных покрытий для отражающих поверхностей (Я. М. Колотыркин, Н. Н. Туницкий).

С появлением в нашей стране полимерной промышленности начались работы по изучению процессов старения полимеров и созданию методов стабилизации полимеров и полимерных материалов (С. В. Лебедев, Г. А. Разуваев, С. Р. Рафиков, М. Б. Нейман, К. Б. Пиотровский, Б. М. Коварская).

В последние десятилетия в Институте химической физики АН СССР эти работы проводятся в больших масштабах. Изучается кинетика радикальных, ионных и молекулярных реакций, лежащих в основе старения и стабилизации полимеров, с целью разработки методов регулирования стабильности и прогнозирования срока службы полимерных материалов и изделий из них. Выполнены многочисленные экспериментальные исследования по изучению кинетики и механизма неингибированного и ингибированного термоокисления полиолефинов и сополимеров на их основе. Открыты критические концентрации антиоксидантов, критические значения состава смесей, исследованы и объяснены явления синергизма в смесях антиоксидантов. Предложены количественные критерии эффективности ингибирования в зависимости от структуры стабилизаторов (Ю. А. Шляпников, П. И. Левин, Е. Т. Денисов, В. А. Рогинский, А. Ф. Луковников, В. Б. Миллер).

Изучен механизм фотоокисления твердых полимеров и механизм защитного действия светостабилизаторов, который (в зависимости от их природы и от типа полимера) сводится к ослаблению интенсивности падающего света за счет экранирования, тушению электронно-возбужденных состояний, захвату свободных радикалов и безрадикальному разложению перекисных соединений (В. Я. Шляпнитох, О. Н. Карпунин). Изучены термические и фотохимические превращения свободных макрорадикалов ряда твердых полимеров — поликарбоната, полиметилметакрилата, поликапроамида и др. (Д. Я. Топтыгин). Изучается термическая деструкция полимеров (В. С. Пудов).

Рассматривается деструкция полимеров в жидких и газовых агрессивных средах (кислоты, щелочи, соли, озон); процессы химической деструкции использованы для поверхностной модификации полимеров. Исследовано взаимодействие полимеров с тканями живого организма, разработаны методы прогнозирования стойкости полимерных имплантатов (Г. Е. Заиков, Ю. В. Моисеев, С. Д. Разумовский).

Предложен метод стабилизации термостойких полимеров путем введения в них мелкодисперсных металлов, образующихся при распаде органических соединений последних непосредственно в полимере (Г. П. Гладышев).

Широко изучена химия пространственно-затрудненных фенолов, созданы антиоксиданты широкого назначения, в том числе нетоксичные и неокрашивающие полимер стабилизаторы. Предложена и разработана технология производства ряда новых стабилизаторов фенольного типа, защищающих полимер от термоокислительной деструкции (А. Г. Лиакимович, В. В. Ершов, Г. А. Никифоров, А. А. Володькин).

Разработан новый подход к стабилизации полимеров, основанный на направленном изменении их структуры путем ориентационной вытяжки (Н. Я. Рапорт).

Исследования по проблемам старения и стабилизации полимеров проводятся в Казани (П. А. Кирпичников), в Горьком (Г. А. Разуваев, Б. Б. Троицкий), в Тамбове (Б. Н. Горбунов), в Уфе (К. С. Минскер), в Ленинграде (С. С. Иванчев, Л. И. Лугова), в Москве (В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. А. Павлова, А. Б. Блюменфельд, В. В. Гурьянова).

Установлен механизм действия трибополимеробразующих присадок к смазочно-охлаждающим жидкостям в условиях обработки металлов резанием; в основе этого механизма лежит взаимодействие с металлом продуктов термомеханической деструкции присадок в зоне резания (С. Г. Энтелис, Н. В. Кумпаненко).

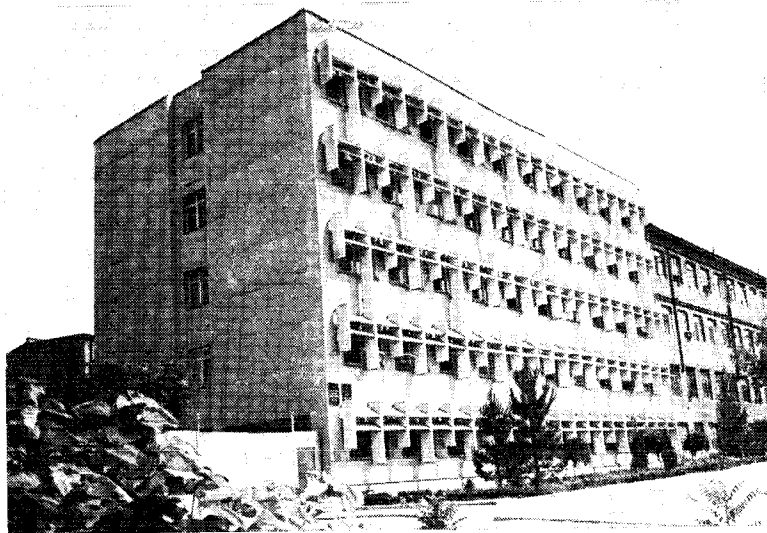


Рис. 33. Институт химии и физики полимеров АН Узбекской ССР

Значительное развитие получили исследования в области полимеров с системой сопряжения (А. А. Берлин, Б. А. Кренцель, Б. Э. Давыдов). Выявлена специфика формирования надмолекулярной организации и свойств этих полимеров, доказано наличие в них низлежащих триплетных уровней и парамагнитных центров, влияющих на их реакционную способность и электрофизические свойства. Важное практическое значение изучения 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 (А. А. Берлин, Б. А. Кренцель, Б. Э. Давыдов, А. А. Овчинников, Л. А. Блюменфельд).

Проводятся перспективные исследования в области создания полимеро-металлических комплексов, которые находят применение в катализе, медицине, сельском хозяйстве (С. Ш. Рашидова).

Быстрый прогресс современной техники предъявляет требования по созданию полимерных материалов с комплексом технических свойств, обеспечивающих их эксплуатацию в широком диапазоне температур. Усилия в области синтеза термостойких полимеров были направлены на получение линейных цепных полимеров, в которых часть «органических» атомов (Н, С) была заменена на «неорганические» (Si, Al, Ti).

Среди реакций, лежащих в основе синтеза молекул полимеров с неорганическими цепями, важнейшее значение имеют реакции полимеризации неорганических циклических соединений, обрамленных органическими группами. К. А. Андрианов нашел удобные методы синтеза эфиров ортокремневой кислоты и впервые получил полиорганосилоксаны, которые нашли широкое применение при производстве термостойких полимеров, использующихся для тепло- и электроизоляции различных изделий, производства смазочных веществ, пластических масс, резин, лакокрасочных покрытий. Это направление исследований успешно развивается (А. А. Жданов, С. В. Соколов).

Работы Н. С. Наметкина привели к созданию нового класса полимеров — поликремнийолефинов, обладающих газоселективной проницаемостью. Эти полимеры применяются в качестве высокоэффективных га-

зоразделительных мембран, в частности для диффузионных медицинских аппаратов, обогащающих воздух кислородом.

Получены полимерные материалы на основе фосфорсодержащих (А. Е. Арбузов, Б. А. Арбузов, М. И. Кабачник, А. Н. Пудовик) и разнообразных элементоорганических соединений (А. Н. Несмеянов).

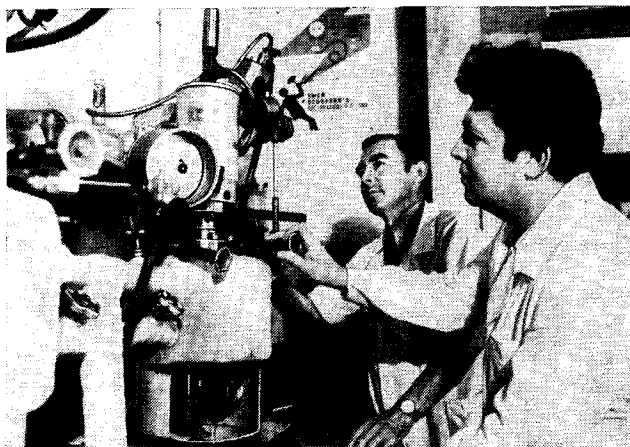


Рис. 34. Синтез мономеров в лаборатории полимеризационных процессов Института химии и физики полимеров АН Узбекской ССР

Большие успехи достигнуты в области синтеза фторсодержащих полимеров (И. Л. Кнунянц). Было создано около 40 видов фторопластов, термостойкие фторкаучуки с очень низкими температурами стеклования, фтормасла, широко применяемые, в частности, в часовой промышленности. Получены перфторполимеры, несущие в боковых ответвлениях сульфо- или карбоксильные группы; из них изготавливают мембраны, улавливающие ртуть в электролизерах для производства хлора и каустика. Было обнаружено, что среди гетероцепных перфторполимеров имеются полимеры со сверхгибкими цепями, что важно для направленного синтеза фторполимеров с требуемыми свойствами (В. А. Пономаренко).

Синтезированы серусодержащие полимеры бутадиена и изопрена и их сополимеры с олефинами со связанной серой в виде —S—S—звеньев, являющиеся основой герметизирующих материалов. В последние годы в Уральском Научном центре АН СССР разработаны методы синтеза титансодержащих олигомеров различного строения; на их основе получены сшитые полимеры, обладающие высокой теплостойкостью, диэлектрическими и адгезионными свойствами. На их основе производятся вакуум-плотные клеи и клеи для феррит-ситалловых материалов.

В области исследования физических свойств полимеров основополагающее значение имели труды А. П. Александрова, П. П. Кобеко, Ю. С. Лазуркина, в которых впервые была сформулирована кинетическая концепция релаксационных переходов в полимерах как в особой разновидности аморфных тел. Эта концепция получила дальнейшее развитие в работах В. А. Каргина и его школы в виде системы представлений о трех физических состояниях аморфных полимеров. Дальнейшие исследования связи между физико-химическими свойствами полимеров и их строением на макромолекулярном уровне, проведенные этой школой (Н. Ф. Бакеев, П. В. Козлов, Г. Л. Слонимский, Т. И. Соголова), привели к обоснованию структурной механики полимерных тел, заложили основы структурной модификации полимерных материалов.

В конце 30-х годов был впервые установлен фундаментальный факт термодинамической обратимости растворов полимеров (В. А. Каргин),

что положило начало детальным исследованиям термодинамики систем полимер — растворитель (С. П. Папков, А. А. Тагер).

М. В. Волькенштейном была построена статистическая механика макромолекул, основанная на поворотно-изомерной модели. Эта теория позволяет вычислять геометрические, оптические, электрические характеристики макромолекул в растворе, исходя из их химического строения. В то же время она впервые дала истолкование на молекулярном уровне высокоэластической деформации, подтвержденное экспериментально. Поворотно-изомерная теория, развитая впоследствии Т. М. Бирштейном, Ю. Я. Готлибом, О. Б. Птицыным, получила всеобщее признание и стала одной из основ современной физики макромолекул.

В. Н. Цветков разработал ставшие классическими экспериментальные подходы и методы определения конформаций отдельных макромолекул в разбавленных растворах путем измерения двойного лучепреломления в потоке.

Последние годы характеризуются интенсивным проникновением в теорию полимеров методов теоретической физики. В работах И. М. Лифшица, А. Ю. Гросберга, А. Р. Хохлова развиты новые представления в теории полимерных растворов, основанные на применении к ним гипотезы термодинамического подобия (скейлинга). Изучены основные типы фазовых переходов (клубок — глобула, жидкокристаллическое упорядочение, различные варианты фазовых расслоений). Представления теоретической физики оказались весьма плодотворными и при изучении основных свойств биологических макромолекул.

Исследования жидко-кристаллического состояния растворов жесткоцепных полимеров имели важное значение для создания специальных высокопрочных высокомолекулярных волокон (С. П. Папков, С. Я. Френкель).

В результате теоретических и экспериментальных исследований созданы промышленные процессы получения упрочненных длинномерных нитей из гибкоцепных полиолефинов и полиамидов, упрочненных ориентированных полиэтиленовых пленок (В. А. Кабанов, Н. Ф. Бакеев, М. М. Котон, А. С. Чеголя).

Путем ориентации при сдвиге под высоким давлением получены (на лабораторном уровне) короткомерные полиолефиновые волокна с рекордными (приближающимися к теоретическим) значениями модуля упругости и прочности (Н. С. Ениколопов).

В области термодинамики растворов развиты исследования процессов набухания, пластификации и студнеобразования (А. А. Тагер, П. И. Зубов).

Основополагающие работы и обобщения в реологии полимеров осуществлены П. А. Ребиндером и Г. В. Виноградовым. Выполнены классические исследования диэлектрических свойств полимеров (Г. П. Михайлов).

Диэлектрическая спектроскопия в настоящее время находит практическое применение как метод исследования процессов формирования пространственных структур в полимерных материалах при отверждении и пластификации (Б. П. Жуков, Н. А. Кривошеев).

Развиты теоретические представления о природе деформирования и прочности полимеров и армированных пластиков, а также изучены релаксационные свойства высокоэластических полимеров (А. Н. Журков, Г. М. Бартенев, В. Е. Гуль, А. Л. Рабинович, Ю. М. Малинский).

Разработана статистическая теория реакционной способности звеньев макромолекул (Н. А. Платэ, А. Д. Литманович). Обнаружение явления микрофазового разделения в привитых и блоксополимерах сыграло существенную роль в разработке методов структурно-химической модификации полимеров (В. А. Каргин, Н. А. Платэ).

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. В настоящее время работы по этой проблеме направлены на создание новых типов связующих для полимерных композиционных материалов, в том числе связующих «нового поколения», которые сами по себе уже являются полимерными композиционными материалами.

Исследования формирования композиционных материалов на основе смесей двух полимеров выявили явление индуцированного эмульгирования одного полимера в другом, которое происходит в результате термических и механических воздействий; разработаны методы значительного повышения механических характеристик крупнотоннажных полимеров путем введения в них малых добавок другого полимера (Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева).

В последние годы фундаментальные исследования были направлены на усовершенствование и разработку новых процессов получения полимеров, на создание полимерных и композиционных материалов, удовлетворяющих требованиям современной техники.

Найден эффективный путь улучшения свойств композиционных материалов из эластомеров и изделий на их основе, состоящий в химической модификации синтетических каучуков как на стадии производства, так и на стадии переработки (В. Ф. Евстратов).

Под руководством Н. С. Ениколопова успешно развивается новое перспективное научное направление — создание высоконаполненных полимерных материалов путем введения минеральных и вообще неорганических наполнителей непосредственно в ходе полимеризации жидких и газообразных мономеров.

Открыт принципиально новый метод получения композиционных полимерных материалов, основанный на ориентационной вытяжке полимеров в адсорбционно-активных средах (Н. Ф. Бакеев, А. Л. Волынский). На основе этого метода разработана новая промышленная технология крашения волокон, придания им негорючести, антистатических, бактерицидных свойств.

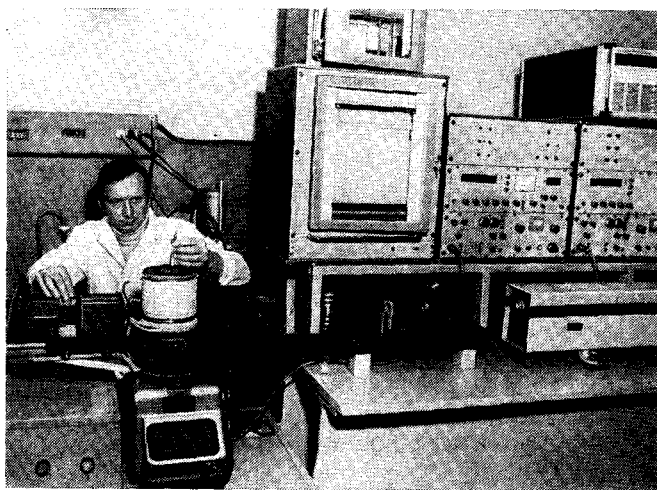


Рис. 35. Лазерный дифрактометр для исследования спинального механизма фазового разделения в бинарных сплавах полимеров (Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР)

Разработан новый общий метод синтеза гетероциклических полибензозолов — восстановленная полигетероциклизация, позволяющая использовать в качестве мономеров *о,о*-динитрозамещенные нуклеофильные соединения (В. В. Коршак, А. Л. Русанов).

Исследования в области анионной полимеризации позволили создать непрерывную технологию синтеза ударопрочного полистирола. Перевод на эту технологию стадии синтеза звездчатых блоксополимеров, ранее получаемых только периодическим методом, привел к резкому расширению их молекулярно-массового и композиционного распределения (Б. А. Долгопосок, А. Н. Праведников, Д. К. Поляков).

Разработан метод синтеза термостойких растворимых полиамидоимидов на основе ароматических диаминов и имидодикарбоновых кислот. Получены прочные эластичные пленки, используемые в качестве защитных слоев в оптоэлектронных запоминающих устройствах, гибких фольгированных диэлектриков и защитных компаундов (М. М. Котон).

Развернуты работы по получению композиционных материалов на основе эластомеров и изделий непосредственно из олигомерных систем методами жидкого формования. Эти работы открывают возможность построения более регулярных вулканизационных сеток и достижения за счет этого лучших технических свойств готовых композитов и изделий (В. Ф. Евстратов).

Найдены новые методы сшивания целлюлозы путем твердофазных реакций с бифункциональными соединениями с шарнирными связями и сшивания эфиров целлюлозы через неопределенные низкозамещенные производные и с использованием ориентационных эффектов. На основе этих методов получены упрочненные пленки и волокнисто-листовые целлюлозные материалы (Г. А. Петропавловский).

Разработаны методы синтеза уретансодержащих олигомеров и формования на их основе композиционных материалов, в том числе фотоотверждаемых композиций для получения лаков и покрытий (Ю. Л. Спирин).

В Институте хлорорганического синтеза АН Азерб. ССР синтезированы новые полимеры — полифункционально-замещенные алкадиенсульфоны и полифенолы, которые способны образовывать тонкие и прочные пленки, используемые для изготовления высокоэффективных позитивных электроно- и фоторезисторов (М. М. Гусейнов).

Синтезированы электропроводящие полимерные ион-радикальные соли; получены высокопроводящие растворимые пленкообразующие композиции, что открывает интересные возможности для практического их применения в радиоэлектронике (А. Н. Праведников).

Осуществлен синтез термотропных жидкокристаллических полимеров, для которых характерна спиральная структура мезофазы в твердом состоянии. Такие полимеры селективно отражают свет в видимом диапазоне длин волн при обычных температурах, что открывает возможности их применения в оптике. Впервые удалось осуществить ориентацию жидкокристаллических гребнеобразных полимеров нематического типа в электрическом поле. Условие реализации этого явления — наличие в составе молекулы полярных групп, обеспечивающих высокое значение диэлектрической проницаемости. Такие высокоориентированные пленки могут представлять интерес как полимерные поляроиды (Н. А. Платэ, В. П. Шибаев).

Экспериментальные и теоретические исследования кооперативных интерполимерных реакций привели к получению новых классов полимерных материалов, в том числе нестехиометрических водорастворимых полиэлектролитных комплексов (В. А. Кабанов, А. Б. Зезин, И. М. Паписов).

Разработан способ получения крупных блоков оптически однородных органических стекол, наполненных соединениями металлов, что позволяет решать проблему создания свето-, термо- и радиационно-стойких полимерных материалов для светофильтров с узкой областью пропускания и для изготовления пластмассовых сцинтилляторов больших объемов, фото- и термохромных органических стекол (С. Р. Рафиков и сотр.).

В СССР впервые осуществлен синтез макромолекул на матрицах из синтетических полимеров, моделирующий матричный биосинтез

(В. А. Каргин, В. А. Кабанов, О. В. Каргина). В результате такого матричного синтеза в некоторых случаях получают упорядоченные поликомплексы, построенные из кооперативно взаимодействующих цепей.

Метод сополимеризации мономерных соединений из смесей паров на полимерных подложках может быть использован для матричного синтеза макромолекул с заданным чередованием структурных элементов (Б. Л. Цетлин).

Определенные успехи достигнуты в области полимерных материалов медицинского назначения. Созданы макромолекулярные противотуберкулезные и противовирусные препараты (В. А. Кропачев, У. Н. Мусаев).

Синтезирована и испытана большая группа полимерных биоспецифических сорбентов на основе гидрофильных полимеров, содержащих иммобилизованные физиологически активные вещества (пептиды, альбумин, гепарин, фибринолизин, холестерин). Такие гидрогели и макропористые сорбенты могут быть использованы для создания гемосовместимых полимерных материалов и специфических сорбентов для очистки и выделения физиологически активных веществ (Н. А. Платэ, Г. В. Самсонов).

Создан биологически активный модифицированный водорастворимый сополимер акролеина с акриловой кислотой, являющийся активным антикоагулянтном крови прямого пролонгированного действия. Разработан метод получения полиаминоэфиров — нового класса водорастворимых ионогенных саморазрушающихся полимерных соединений, обладающих физиологической активностью. Установлен механизм разрушения этих полимеров.

Синтезированы пуриновые и пиримидиновые производные оксиэтилцеллюлозы, взаимодействующие с комплементарными полинуклеотидами, перспективные противовирусные препараты (Н. С. Сидорова).

Разработаны новые «сегментированные» полиуретаны, содержащие в основной цепи полимера звенья дипептидов. Полимеры обладают удовлетворительными тромборезистентными свойствами и могут быть использованы для протезирования внутренних органов (Институт органической химии АН УССР, Институт химии высокомолекулярных соединений (ИХВС) АН УССР).

Получены трансплантаты из перспективных в хирургической практике полимерных материалов, модифицированные антимикробными препаратами (ИХВС АН УССР).

В. А. Кабановым, Р. В. Петровым, Р. М. Хантовым разработан новый принцип создания искусственных иммуногенов путем химического присоединения антигенных детерминант и природных антигенов к синтетическим мембрано-активным полимерам; этот способ открывает пути резкого усиления и фенотипической коррекции иммунного ответа.

V. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Современная неорганическая химия является теоретической и экспериментальной основой создания материалов с заданными свойствами, эффективного использования природных ресурсов, обеспечивающих научно-технический прогресс.

В СССР интенсивно развиваются все главные разделы неорганической химии — химия простых и координационных соединений, химия металлов и сплавов, редких элементов и полупроводниковых соединений.

1. Химия простых соединений

Большой вклад в развитие химии простых соединений был внесен Н. С. Курнаковым, который расширил понятие химического соединения, ввел представление о химическом индивиду, фазах постоянного и переменного составов (дальтонида и бертолиды), их генетической связи и возможности взаимного перехода; предложил построение диаграмм состояния.

Быстрое развитие получили все традиционные направления физико-химического анализа, который стал объективным методом изучения многих простейших неорганических соединений и сложных систем (Н. П. Радищев, В. Я. Аносов, А. Г. Бергман, М. И. Равич, В. А. Немилов, Г. Г. Уразов, В. И. Николаев, И. Н. Лепешков, А. А. Яковкин). Рентгенографические и спектральные методы исследования внесли большую ясность в изучение бертолидных (Н. В. Агеев, Е. С. Макаров) и гидридных фаз (В. И. Михеева).

Следует отметить обширный комплекс исследований по синтезу и изучению физико-химических свойств простых и полиэдрических борводородов, бинарных гидридов, щелочных и щелочноземельных, переходных металлов и гидридов интерметаллических соединений, а также комплексных бор- и алюмогидридов металлов, по использованию гидридных соединений в качестве лигандов в комплексных соединениях переходных металлов (А. Ф. Жигач, В. И. Михеева, Л. И. Захаркин, Т. Н. Дымова, К. Н. Семененко, В. В. Волков, Н. Т. Кузнецов). Быстрыми темпами развивалась химия перекисных соединений: простые пероксиды, надпероксиды, озониды, пероксигидраты (И. А. Казарновский, Г. П. Никольский, И. И. Вольнов, С. З. Макаров).

Исследовались соединения бериллия (А. В. Новоселова), соединения редких щелочных металлов, элементов подгруппы титана, ванадия и хрома (В. И. Спицын, Э. Ф. Краузе, Л. И. Каштанов); изучено окисление фосфора и получение фосфорных кислот (С. И. Вольфович, Э. В. Брицке).

Развивалась химия неорганических соединений фтора (И. В. Тананаев, Н. С. Николаев, Ю. А. Буслаев, И. Г. Рысс, А. В. Панкратов), бора (А. В. Николаев, Б. Ф. Ормонт, В. А. Эпельбаум, М. А. Гуревич), циркония, тантала, ниобия (Н. П. Сажин, К. А. Большаков).

Большой объем исследований в области химии простых соединений, направленных на изучение строения и свойств простых соединений, выявление областей их применения, создание новых материалов, выполнен в последнее десятилетие.

Проведены фундаментальные исследования по химии фосфатов, содержащих фосфор в различных степенях окисления. Выделены и исследованы три- и полифосфаты редкоземельных элементов, фосфаты тантала. Получены монокристаллы ультрафосфата висмута и оптически активные пленки на подложке из ультрафосфата лантана. Синтезирован ярко люминесцирующий кислый фосфитооксалатуранил. Изучены двойные пирофосфаты меди и щелочных металлов. Установлено, что по величинам удельной электропроводности они относятся к ионным полупроводникам. Разработан метод синтеза метафосфатов редкоземельных элементов, необходимых для получения фосфатных лазерных стекол. Синтезированы фосфаты ванадия, конденсированные фосфаты неодима, нашедшие применение в квантовой электронике в качестве материалов для полупроводниковых стекол (И. В. Тананаев).

Исследованы полимерные фосфаты аммония, карбамида, щелочных и щелочноземельных металлов, борофосфатов с целью практического использования их в качестве удобрений, катализаторов, связующих. Разработаны способы получения, изучены состав, строение и основные физико-химические свойства конденсированных фосфатов (С. И. Вольфович).

Новые сведения получены о солях таких хорошо известных кислот, как хлорная, иодноватая, борная. Завершен цикл исследований термического разложения хлорной кислоты и ее водных растворов, расшифрован механизм этой реакции (Г. Б. Манелис, Ю. И. Рубцов, В. Я. Росоловский). Разработаны методы синтеза несольватированных перхлоратов многовалентных элементов (цинка, бора, алюминия, галлия, железа, титана и циркония) в среде безводной хлорной кислоты (В. Я. Росоловский), несольватированного перхлората алюминия из газообразной хлорной кислоты (О. Н. Бреусов), а также спектрально чистой газообразной, жидкой и твердой хлорной кислоты.

Синтезированы и изучены новые органические перхлораты, в том числе перхлораты мочевины, тиомочевины, уретана. Безводный перхлорат уретана — первый ионный перхлорат, жидкий при комнатной температуре. Исследована реакционная способность безводных перхлоратов легких металлов и пероксидных соединений, разработаны твердые составы, способные к генерации кислорода. На основе перхлората кобальта созданы модели источников кислорода, действующие по принципу автокаталитического распада перхлоратных и хлоратных смесей.

Изыскиваются пути синтеза перекисных соединений азота. Получен нестабильный пероксонитрат аммония — первый представитель солей надазотной кислоты (В. Я. Росоловский).

Ведутся работы по галогенидам различных элементов. Выполнено масс-спектрометрическое исследование взаимодействия фторидов натрия и цезия с фторидом гафния. Рентгенографическим методом изучены монокристаллы типа пентафторидов циркония (гафния), щелочных металлов (А. В. Новоселова, Ю. М. Корнев).

Исследована кристаллическая и электронная структура фторидов редких и рассеянных элементов (Ю. В. Гагаринский) и фторидов элементов I—VI групп (В. И. Нефедов).

В Институте неорганической химии СО АН СССР выполнен комплекс работ по синтезу и физико-химическому исследованию неорганических фторидов на основе фторидов благородных газов и различных фторгалогенидных соединений, которые являются весьма перспективными фторирующими энергоемкими агентами.

Показано, что термическое разложение гексафторкомплексов никеля(IV) является простым в препаративном отношении способом получения высокочистого фтора.

Впервые осуществлен эффективный синтез эндотермических фторидов благородных газов (KrF_2 , XeF_4) с использованием высокотемпературной генерации атомарного фтора на катализаторе (никель). Синтезирован новый класс очень сильных окислителей — пентафторид золота AuF_5 и комплексные соединения палладия (V), летучие при обычных условиях; изучены их физико-химические свойства (В. А. Легасов).

Установлена функциональная зависимость между работой выхода электрона и физическими свойствами боридов переходных металлов IV—VI групп (И. Н. Францевич). Обобщены известные данные о термодинамических характеристиках и составе паров карбидов более 30 элементов. Предложен способ оценки термодинамических свойств бинарных соединений на основе физических свойств этих соединений.

Значительный вклад внесен в химию природных боратов — открыт термический «боратный эффект», проведено рентгенографическое исследование боратов (А. В. Николаев, Е. М. Шварц).

Разработаны способы получения и изучены свойства ряда азотных производных гидридов бора (В. В. Волков).

Одной из развивающихся областей неорганической химии является химия гидридов — соединений, которые находят применение в различных отраслях техники (электроника, оптика, гомогенный катализ, химия полимеров).

Разработаны методы получения весьма чистых летучих неорганических гидридов, хлоридов и ряда металлорганических соединений. Созданы предпосылки для широкого использования этих веществ в радиоэлектронике, волоконной оптике, физике сверхпроводников. Методом разложения летучих неорганических гидридов получены сверхчистые олово и сурьма (Г. Г. Девярых).

Синтезировано большое число новых гидридных фаз на основе интерметаллических соединений скандия и редкоземельных элементов с переходными металлами VI и VIII групп. Установлена высокая каталитическая активность некоторых фаз в низкотемпературных реакциях гидрирования кратных связей.

Получены и исследованы борогидриды скандия, ванадия, железа, хрома и гидриды вольфрама. Установлена зависимость между типом

координации группы ВН_4 и кристаллохимическими характеристиками центрального атома металла (К. Н. Семененко).

Разработан метод получения теллура особой чистоты путем разложения теллуридов водорода в жидкой фазе под действием ультрафиолетового света.

Разработаны методы низкотемпературного синтеза оксонитридов, оксофосфидов и оксоборидов ряда переходных металлов — титана, циркония, ниобия (Ю. А. Буслаев).

Изучена высокая термостойкость (до 1700°) дисилицида молибдена, что позволило предложить его применение для изготовления нагревателей высокотемпературных печей (Г. К. Дубинин, А. П. Слободский, Т. Д. Тимофеева).

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза получены соединения разных классов, обладающие высокими термостойкостью, твердостью. Этим методом получены бориды металлов IV—VIII групп периодической системы (А. Г. Мержанов). Технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза внедрена на нескольких предприятиях.

Разработан синтез нового сверхтвердого материала — вюрцитоподобного нитрида бора — под действием ударной волны. Твердость этого вещества близка к твердости алмаза (А. Н. Дремин, О. Н. Бреусов).

Определены оптимальные условия для синтеза пленок нитрида бора и оксинитрида кремния на металлических и керамических подложках в условиях низкотемпературной плазмы.

Разработана ионо-плазменная технология нанесения хромовых покрытий для защиты ниобиевых сплавов (А. Ф. Белов).

Проводились фундаментальные и прикладные исследования фазовых равновесий в сложных водно-солевых системах и расплавах, а также физико-химическое исследование природных солей новых соленосных зон, выявленных в Южном Приуралье, Средней Азии и Поволжье, с разработкой методов их комплексного использования (Н. С. Курнаков, В. М. Николаев, В. А. Ильинский, С. З. Макаров, И. Н. Лепешков, А. В. Николаев). Комплексному исследованию минеральных богатств СССР и изысканию путей их использования посвящены работы П. П. Будникова.

Значительное внимание было уделено развитию теоретических положений физико-химического анализа, топологии и метрики химической диаграммы и применению математических методов и ЭВМ для разработки более рациональных путей изучения фазовых равновесий в гетерогенных системах с различными параметрами с целью осуществления направленного синтеза новых веществ и сокращения трудоемких экспериментальных исследований.

Дальнейшее развитие получил метод построения химической диаграммы вида «состав — свойство» за счет введения новых параметров, характеризующих структуру и дисперсность системы («состав — структура — дисперсность — свойство»). Успешно применен метод ядерной релаксации к изучению строения водно-солевых систем на атомно-молекулярном уровне (И. Н. Лепешков, В. И. Посылайко, А. С. Трунин, Б. Д. Степин).

Исследованы фазовые равновесия на границе раствор — расплав в водно-солевых системах при повышенных температурах и давлениях, выявлены новые типы диаграмм растворимости и особые свойства растворов. Установлена высокая растворимость солей, практически нерастворимых в обычных условиях. Полученные данные успешно используются для отыскания оптимальных условий выращивания монокристаллов, выделения и разделения солей из минерального сырья, для познания процессов минералообразования в земной коре, а также для обоснования способов борьбы с солеотложениями на нефтедобывающем оборудовании (И. Н. Лепешков, А. В. Николаев).

Разработаны экстракционные методы извлечения бора из рассолов Волгоградской соленосной зоны, залива Кара-Богаз-Гол и Сиваша, с

получением хлормagneйных рассолов, пригодных для приготовления оксида магния высокой чистоты для нужд металлургической промышленности и других целей (И. Н. Лепешков, Д. В. Буйневич, К. Ногаев).

Осуществлен синтез и изучен механизм селективного действия неорганических сорбентов, что позволило решить ряд проблем разделения веществ и селективного их выделения из смесей, получения особо чистых веществ, новых материалов и носителей для катализаторов, а также решить ряд вопросов экологического характера.

Выполнены многочисленные исследования экстракции цветных и благородных металлов; предложены новые селективные экстрагенты для извлечения фосфора и мышьяка, для разделения щелочных металлов; найдены катиониты (на основе диоксида марганца и пентоксида ниобия), обладающие повышенной селективностью к ионам натрия и лития; получен сорбент и предложены рациональные методы извлечения бора из природных хлор-магнеиных рассолов (Ю. А. Золотов, В. В. Вольхин).

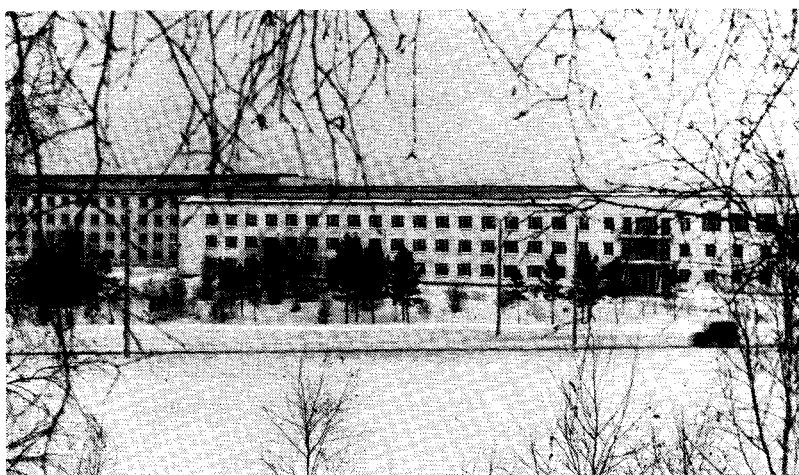


Рис. 36. Институт неорганической химии Сибирского отделения АН СССР

Разработаны методы очистки кобальта от примесей никеля, извлечения меди из растворов кучного выщелачивания, выделения золота из сурьмяного электролита и тиокарбамидного раствора, извлечения платиновых металлов (И. М. Иванов, А. Н. Холькин, Л. М. Гиндин).

Исследована экстракция теллура, олова, свинца высокомолекулярными аминами; предложены методы извлечения бора, лития, мышьяка и важных для промышленности редких элементов из термальных и нефтяных вод; разработан способ глубокой очистки вольфрамовых растворов от молибдена (А. В. Новоселова, В. П. Зломанов, А. И. Нуриев, А. Н. Заликман).

Изучен механизм экстракции фторидных комплексов циркония (Г. А. Ягодин, А. М. Чекмарев).

Разработаны экстракционно-радиохимические и экстракционно-спектрофотометрические методы определения ультрамалых микроколичеств ионов галогенов на фоне большинства элементов (катионов и анионов) периодической системы химических элементов (Ю. А. Байковский).

Исследованы экстракционные равновесия сульфидов и сульфоксидов (в том числе и смесей, полученных из фракций нефти) по отношению к водным растворам соединений цветных, редких и благородных металлов.

В результате изучения гетерогенного равновесия в трехфазных системах с расслоением и кристаллизацией разработан новый метод разделения и очистки веществ — метод экстрактивной кристаллизации,

позволивший значительно улучшить технологию получения особо чистых простых неорганических солей (Б. Д. Степин).

Для определения строения неорганических веществ используются современные физические методы и ЭВМ.

Создана система ввода информации о природных неорганических соединениях (минералах) в автоматизированную интегральную информационную систему по химии и химической технологии (Г. Б. Бокий, Н. Н. Кочанова, Л. Н. Братченко).

Разработаны методы, позволяющие с помощью ЭВМ прогнозировать присутствие в двухкомпонентных системах возможных неорганических соединений некоторых типов для 104 известных элементов периодической системы, исходя из данных об электронном строении атомов этих элементов (Е. М. Савицкий).

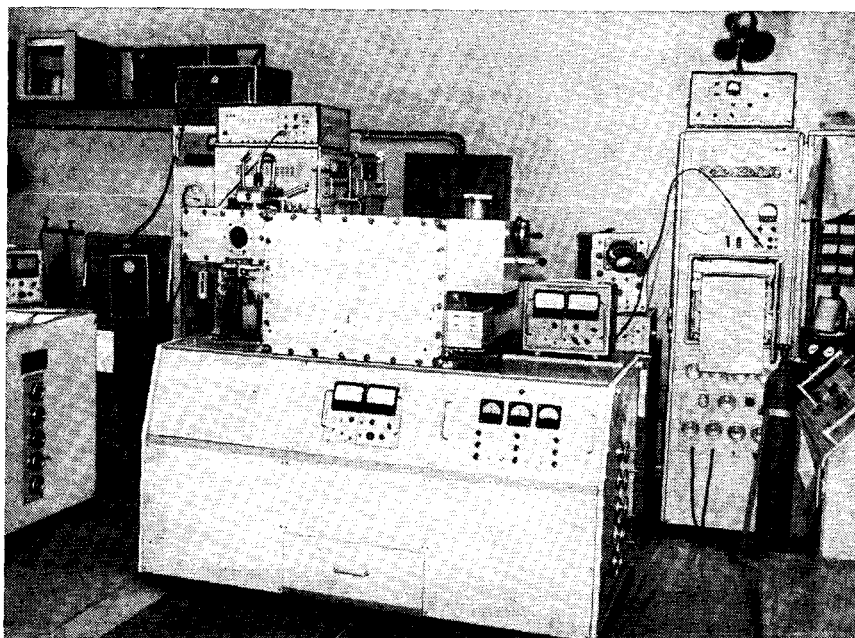


Рис. 37. Рентгеновский спектрометр «Стеарат» (Институт неорганической химии Сибирского отделения АН СССР)

Большие успехи достигнуты в изучении рентгеновских, эмиссионных и адсорбционных спектров неорганических соединений. Создан универсальный комплекс рентгеноспектральной аппаратуры для химических исследований. Проведено рентгеноспектральное изучение электронной структуры большого ряда простых молекул, содержащих азот, серу, кислород, хлор, углерод и т. д. Проведено непосредственное сопоставление результатов теоретических расчетов с данными прямого экспериментального исследования электронной структуры этих молекул (Л. Н. Мазалов).

Получена информация об электронном строении большого числа неорганических молекул, о способах их координации в химических соединениях, эффективных зарядах атомов, донорно-акцепторной способности лигандов и их взаимном влиянии, а также о поверхностных свойствах и процессах (адсорбции, катализе, коррозии).

2. Металлы и сплавы

Важнейшие положения и закономерности образования сплавов, методы их получения, исследования структуры и свойств в различных условиях были развиты Н. С. Курнаковым, А. А. Байковым, П. И. Амосовым, Л. К. Черновым, А. А. Бочваром.

Главными проблемами в этой области являются выяснение природы межатомных связей в металлах и сплавах и изучение строения и свойств металлических твердых растворов и металлических соединений.

Н. С. Курнаковым было введено понятие «твердые растворы», сделаны обобщения, касающиеся принципов непрерывности составов металлических фаз, закономерностей изменения физических свойств. В дальнейшем в результате применения рентгеноструктурного анализа и развития кристаллохимии был уточнен механизм образования твердых растворов металлов и характер расположения атомов в узлах кристаллической решетки и межионном пространстве (Н. В. Агеев, Г. Б. Боккий). Изучением физико-химической природы твердых растворов, их структуры, закономерностей изменения свойств в зависимости от состава, исследованием систем с образованием непрерывных и органических твердых растворов занимались также Г. Г. Уразов, Н. И. Степанов, А. Т. Григорьев, В. А. Немилов, С. А. Погодин, П. Я. Сальдау.

В последующие годы большой вклад в теорию фазовых диаграмм и в разработку методов изучения природы твердых растворов, в изучение реакций, протекающих в твердых растворах и приводящих к изменению их физических, механических и других свойств, внесли Н. В. Агеев, А. А. Бочвар, Е. М. Савицкий, Н. Х. Абрикосов, О. С. Иванов, И. И. Корнилов, В. И. Михеева, Н. В. Грум-Гржимайло, С. И. Губкин.

Изучены фазовые равновесия в двойных, тройных и более сложных системах на основе титана, ванадия, ниобия, гафния и других металлов. Установлены изменения свойств сплавов в зависимости от фазового состояния. Исследовано большое число диаграмм состояния и на основе этих данных предложены новые композиции сплавов, обладающие высокими эмиссионными, каталитическими, магнитными, полупроводниковыми и другими свойствами.

Большое внимание уделено проблеме прогнозирования диаграмм состояния интерметаллических соединений (Московский государственный университет, Институт металлургии АН СССР). Разработан метод расчета термодинамических свойств, результаты которого, с использованием метода Вагнера и квазихимической модели твердого раствора внедрения и замещения, применялись для расчета фазовых диаграмм металлических многокомпонентных систем. Предложена методика построения фазовых границ в четырех- и пятикомпонентных системах с использованием симплекс-решеточного планирования (Е. М. Соколовская).

Исследования металлических соединений различных типов — соединений металлов с металлами (двух-, трех- и многокомпонентные), металлов с неметаллами (кислородом, водородом, азотом, кремнием, бором, углеродом) позволили получить новые материалы, обладающие важными физико-химическими, электрическими, магнитными, оптическими, механическими свойствами.

На основе карбидов вольфрама, кобальта, титана, железа, молибдена созданы особо твердые сплавы (Н. С. Уманский, Г. В. Самсонов, В. Н. Еременко, И. Н. Францевич, В. Е. Иванов).

Важной проблемой является разработка новых безвольфрамовых твердых сплавов. Г. П. Швейкиным проводятся исследования по синтезу и изучению свойств смешанных карбонитридов, оксинитридов, оксикарбидов, оксидов и др. переходных металлов (титана, циркония, ванадия, ниобия, тантала и др.). В результате исследований механизма взаимодействия карбида, нитрида и карбонитрида титана с никелем и молибденом предложен и обоснован механизм формирования твердых сплавов на их основе. Получен карбонитрид титана, заменяющий дефицитный карбид вольфрама в твердых сплавах, и на его основе созданы новые твердые режущие материалы. Развита теоретическая основы прогрессивных металлургических процессов и способов комплексной переработки полиметаллических руд, имеющих целью создание новых процессов производства цветных и редких металлов (А. М. Кунаев).

3. Химия редких элементов и полупроводниковых соединений

Редкие элементы и их соединения находят широкое применение в различных областях техники. Они применяются для изготовления защитных покрытий, высокотемпературных связующих, металлокерамических изделий, жаростойких и защищающих от радиации стекол, в качестве активаторов в квантовых генераторах и др.

Исследования в этой области были направлены главным образом на разработку способов получения элементов высокой чистоты и их разделение. Возникновение ядерной энергетики в значительной степени стимулировало развитие химии редких элементов, обеспечив их разделение и получение в чистом виде.

Развитие исследований в области ионного обмена, экстракции, тонкой ректификации, зонной очистки позволило наладить промышленное получение элементов высокой и ультравысокой чистоты. Была решена задача разделения и получения в чистом состоянии циркония, гафния, лития, селена, теллура.

Под руководством Н. М. Жаворонкова проведены обширные исследования соединений платиноидов, являющиеся основой разработки и промышленной реализации новых высокоэффективных процессов выделения и аффинажа драгоценных металлов.

Выполнен большой объем исследований по синтезу новых лазерных кристаллов на основе молибдатов и вольфраматов редкоземельных и других редких элементов (В. И. Спицын, Л. М. Ковба, В. П. Клевцов, Н. В. Махосоев).

С целью поиска новых люминофоров и лазерных материалов проведены исследования по химии и термодинамике фосфатов редкоземельных элементов и щелочных металлов (И. В. Тананаев).

Найден новый класс лазерных материалов — двойные вольфраматы и молибдаты редкоземельных, щелочных, щелочноземельных и переходных металлов. Разработана и передана в опытное производство технология выращивания крупных монокристаллов этих материалов, что привело к созданию уникальных лазерных устройств.

Особое положение в неорганической химии занимают элементы и соединения полупроводникового характера. Химия полупроводниковых соединений является наиболее молодым разделом неорганической химии и получила свое развитие в последние десятилетия в связи с потребностями техники. Были разработаны методы глубокой очистки германия (Н. П. Сажин, И. П. Алимарин, Д. А. Петров, И. В. Шманенков), кремния (Г. Г. Девярых, Б. А. Сахаров, М. И. Иглицын), селена, теллура.

Работы в этой области привели к открытию большого класса двойных полупроводниковых соединений (Г. Г. Уразов, Н. А. Горюнова, А. Р. Регель, А. И. Блум и др.). Разработаны оригинальные методы синтеза и выращивания монокристаллов соединений типа $A^{III}B^V$ и A^IVB^VI , халькогенидов различных металлов (свинца, висмута, сурьмы и др.), халькогенидов редкоземельных элементов, сульфидов и селенидов мышьяка, нитридов, карбидов и силицидов кремния, бора, хрома, рения и т. п. (А. В. Новоселова, Я. И. Герасимов, И. Б. Мизецкая, Л. А. Сысоев, Н. Х. Абрикосов, В. Г. Кузнецов, Г. Ф. Шмелев, Б. Т. Коломиец, С. А. Дембовский, С. В. Немиллов, Г. В. Самсонов, В. П. Жузе, А. А. Елисеева и др.). Синтезировано и изучено большое количество тройных и более сложных полупроводниковых соединений.

Изучены тройные соединения и твердые растворы на основе селенида висмута (А. В. Новоселова, В. П. Зломанов), построены диаграммы состояния систем на основе галогенхалькогенидов сурьмы и висмута (Д. П. Белоцкий, Н. В. Гавриленко), получены новые фоточувствительные материалы на основе халькогенидов элементов подгруппы мышьяка (П. Г. Рустамов).

Развернуты работы по синтезу и исследованию материалов нового типа — ферромагнитных полупроводников на основе халькогенпроизводных хрома. Разработан ряд методов синтеза магнитных полупроводни-

ков и выращивания крупных монокристаллов — чистых и легированных. Создано новое направление — химия халькогенидных стеклообразующих соединений, что позволило решить ряд прикладных задач (Н. М. Жаворонков).

Изучена диаграмма состояния системы Cd—As и установлена область ее гомогенности, что позволило разработать технологию получения монокристалла Cd_3As_2 с воспроизводимыми свойствами; получены монокристаллы фосфидов кадмия и цинка, пригодные для изготовления резонаторов оптических кварцевых генераторов с электронной накачкой (В. Б. Лазарев).

Получены монокристаллы диарсенида кадмия и на их основе изготовлены образцы неселективных приемников лучистой энергии.

Исследованы диаграммы состояния систем As—S—Se , Ge—As—Te , As—Te—I в области стеклообразования. Полученные результаты позволили выбрать оптимальные составы стекол, перспективных для использования в оптических приборах, в системах регистрации изображения и в пороговых переключателях и ячейках памяти (С. А. Дембовский).

Изучены фазовые диаграммы сульфатных, молибдатных и вольфраматных систем, которые необходимы для выращивания монокристаллов, пригодных для практического применения.

На основе окислов бора получены неорганические термоустойчивые покрытия и созданы тонкопленочные конденсаторы, в которых в качестве диэлектрического слоя используется борат эрбия и двойной борат лантана и кальция (Б. Ф. Джуринский).

Изучено большое число систем с участием окислов ниобия, тантала, титана, редкоземельных элементов и щелочных металлов. При этом установлено образование соединений, обладающих исключительными электрооптическими свойствами.

Изучены процессы взаимодействия окислов вольфрама и молибдена с различными восстановителями в условиях низкотемпературной плазмы, определены характеристики процесса их восстановления (В. П. Елютин).

Впервые в мировой практике разработаны методы выращивания крупных монокристаллов сульфидов редкоземельных элементов — материалов, перспективных для создания оптических и электронных схем, способных работать при повышенных температурах.

Созданы и внедрены в практику методы синтеза стабильных структур окисел — кристалл антимонида индия, лежащих в основе интегральных фотоприемных устройств.

Разработана теория электроэпитаксиального осаждения, на основе которой предложен и осуществлен новый метод получения многослойных модулированных структур, используемых при создании интегральных схем электронной техники.

Разработана технология получения волоконных световодов с сердцевинной из кварцевого стекла, легированного двуокисью германия, и с боросиликатной оболочкой. Оптические потери световодов определяются собственным рассеянием кварцевого германиевого стекла. (Г. Г. Девятых).

Разработаны физико-химические основы управляемого синтеза полупроводниковых и сегнетоэлектрических материалов с заданными свойствами. Закончено изучение диаграмм «парциальное давление компонента — температура — состав» для систем на основе халькогенидов элементов IV группы. Предложена модель и определены константы равновесия преобладающих дефектов в монокристаллах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$. Исследовано легирование монокристаллов индием и галлием в процессе их выращивания из пара (А. В. Новоселова).

Разработаны способы извлечения сырья для получения редких металлов из подземных термальных и попутных нефтяных вод (В. В. Болдырев).

4. Химия комплексных соединений

Химия комплексных соединений традиционно является одним из основных интенсивно развивающихся направлений неорганической химии.

Фундаментальные работы Л. А. Чугаева по химии платиновых соединений привели к синтезу принципиально новых типов соединений; было определено строение комплексных соединений и изучены их взаимные переходы, установлено правило циклов. Большую роль в развитии координационной теории комплексных соединений сыграли также работы И. И. Черняева, В. В. Лебединского, А. А. Гринберга.

И. И. Черняев сформулировал закономерности *транс*-влияния лигандов в комплексах. Позднее Б. В. Некрасов и А. А. Гринберг дали физическое объяснение *транс*-влияния. В дальнейшем на основе этих закономерностей была развита стереохимия комплексных соединений и обнаружен эффект *цис*-влияния лигандов.

Большое число работ было посвящено изучению взаимного влияния лигандов — центрального направления в химии координационных соединений (И. Б. Берсукер, А. В. Аблов, К. Б. Яцимирский, Г. М. Шусторович, М. А. Порай-Кошиц).

И. И. Черняев и А. А. Гринберг изучали взаимное (*транс*- и *цис*-) влияние лигандов в плоских квадратных комплексах. Ю. А. Буслаев исследовал гексакоординационные комплексы, основываясь на рассмотрении электронного строения соединений, содержащих кратную ковалентную связь металл — лиганд.

Для определения донорной способности лигандов предложено использовать величины химических сдвигов ^{19}F в спектрах ЯМР смешанных фторидных комплексов переходных и непереходных элементов (Е. Г. Ильин).

Взаимное влияние лигандов определялось путем изучения кинетики реакций замещения и сольватационных и кислотно-основных равновесий. Хорошими объектами для этого оказались соединения с серусодержащими лигандами (Ю. Н. Кукушкин). Сконструированы установки, позволяющие изучать комплексобразование с периодом полупротекания до 10^{-8} с, изучена кинетика многочисленных реакций замещения в комплексных соединениях редкоземельных элементов (К. Б. Яцимирский, Л. И. Бударин).

На основе измерений значений pK при кислотной диссоциации аква- и аминогрупп в комплексных соединениях платины(IV) предложена термодинамическая шкала изменения *транс*-влияния, что явилось первой попыткой количественной характеристики *транс*-влияния (Н. Н. Желиговская).

За последние годы проведены работы по теоретическому обоснованию взаимного влияния лигандов. Рассмотрены общие закономерности теории взаимного влияния лигандов в их статистическом, кинетическом и термодинамическом аспектах, а также в рамках теории возмущений; проведены прямые неэмпирические расчеты.

Разработана теоретическая модель взаимного влияния лигандов, связанных с центральным атомом в основном σ -связями. Показана зависимость величины взаимного σ -влияния лигандов от энергии валентных орбиталей центрального атома. Получено хорошее согласие с экспериментальными данными (Ю. А. Буслаев, В. И. Нефедов).

Осуществлен синтез большого числа комплексных соединений с неорганическими и органическими лигандами. При этом наряду с очень сложными лигандами (многофункциональные органические и элементоорганические соединения) большой интерес в последнее время вызвали простые молекулы N_2 , O_2 , CO , NO , CO_2 и др.; эти исследования перспективны с точки зрения решения многих прикладных проблем (фиксация азота в мягких условиях, каталитические процессы).

Установлены стереохимические закономерности реакций комплексов, содержащих кратную связь металл — лиганд (Ю. А. Буслаев, Ю. В. Кокун). Синтезированы комплексные соединения бериллия в неводных

средах (А. В. Новоселова, А. И. Григорьев); скандия (Л. Н. Комиссарова, З. Н. Прозоровская); хлоридные кластерные соединения технеция с дробной степенью окисления с органическими и неорганическими катионами (А. Ф. Кузина); комплексы платины и палладия с различными лигандами (В. И. Спицын, Н. Н. Желиговская), комплексы переходных элементов в неводных средах, смешанные координационные соединения титана(IV) и ванадия(IV) с этаноламином и анионами неорганических кислот, перспективные для применения в гомогенном катализе (А. М. Голуб); комплексы ряда переходных, щелочных и щелочноземельных металлов с макроциклическими лигандами, содержащими в качестве донорных атомов азот, серу и кислород, а также эфирные и фосфорильные группировки и пентацианидные комплексы железа, содержащие в качестве лиганда молекулярный азот, азид-ион, закись азота и другие азот-содержащие лиганды (К. Б. Яцимирский). Получены также фосфорорганические комплексоны, позволяющие регулировать обмен кальция в организме и обладающие высокой избирательностью по отношению к редкоземельным и трансурановым элементам (Н. М. Дятлова, В. Я. Темкина); координационные соединения платиновых и тяжелых металлов, урана, комплексы переходных металлов с различными гидрозидами (Р. Н. Щелоков).

Исследованы сульфоксидные комплексные соединения платиновых металлов, что позволило выявить уникальные свойства диалкилсульфоксидов в качестве лигандов (Ю. Н. Кукушкин).

Изучены условия синтеза координационных соединений переходных металлов с полидентатными лигандами и механизм реакций замещения лигандов во внутренней сфере (А. В. Аблов).

Синтезирован и исследован ранее неизвестный класс комплексных соединений свинца(II) и на их основе разработаны высокоэффективные узкополосные люминофоры, преобразующие как УФ-, так и ИК-излучение в видимое.

На базе комплексных соединений молибдена(VI) с производными целлюлозы получен фотохромный материал, позволяющий получать многоцветное изображение, и установлена возможность его использования в картографическом производстве.

Впервые синтезирована большая группа соединений трехвалентной сурьмы со смешанными лигандами (Ю. В. Гагаринский).

Изучение координационной способности перхлорат-иона позволило создать методы синтеза нового класса неорганических соединений — комплексных перхлоратов легких элементов. Как известно, долгое время считалось, что перхлораты не способны к комплексообразованию (В. Я. Росоловский).

Разработаны методы синтеза фторсодержащих комплексов благородных металлов и впервые установлено явление структурной неэквивалентности фтор-лигандов в структуре комплексного аниона (Б. И. Пешевский, С. В. Земсков).

И. В. Тананаев изучил фторидные и оксифторидные соединения урана, плутония, тория, высшие фториды элементов подгруппы хрома, ванадия.

Развито новое направление координационной химии — химия комплексных соединений высших сульфоксидов.

Проводятся систематические исследования макроциклических лигандов, моделирующих мембрано-активные комплексоны; синтезирован и изучен принципиально новый тип макроциклических лигандов — лиганды, содержащие в макроцикле реакционноспособную фосфорильную группу (К. Б. Яцимирский).

Исследовано большое число макроциклических органических соединений, содержащих атомы кислорода, азота и серы, в целях нахождения реагентов селективных по отношению к отдельным ионам металлов. Найдены экстрагенты, селективные по отношению к меди и ртути (Ю. А. Золотов).

Широкое развитие получили исследования по химии комплексных соединений редкоземельных элементов. Экспериментально доказано и теоретически обосновано существование нового класса комплексных соединений редкоземельных элементов, характеризующихся поляризационным, электростатическим взаимодействием центрального атома с лигандом, в отличие от комплексов классического типа с явно выраженными гомеоплярными связями.

Изучена зависимость устойчивости комплексных соединений редкоземельных элементов от порядкового номера элемента, кислотности реакционной среды, свойств лиганда (М. М. Сенявин, В. Г. Лебедев, Д. И. Рябчиков).

Явление комплексообразования лежит в основе методов разделения редкоземельных элементов (жидкостная экстракция, ионообменная хроматография, дробная кристаллизация и др.). Систематическое исследование комплексов редкоземельных элементов, изучение их различными физико-химическими методами позволило научно обосновать выбор оптимальных условий разделения смесей редкоземельных элементов с помощью ионообменной хроматографии (В. И. Спицын, Л. А. Мартыненко), экстракционного метода (Г. В. Корпусов).

Исследованы свойства и области применения β -дикетонатов редкоземельных элементов. С использованием β -дикетонатов проводится количественное газохроматографическое разделение редкоземельных элементов (Л. А. Мартыненко, Н. А. Костромина).

Изучены комплексы гетерополисоединений (Е. А. Никитина).

На примере фосфорномолибденовой, фосфорновольфрамовой, кремнемолибденовой и др. кислот решен вопрос об основности гетерополикислот с центральными атомами п-металлов (фосфор, кремний). Изучены природа и особенности химии гетерополимолибденовых соединений церия, тория, урана(IV), нептуна(IV), которые отличаются необычной координацией центрального атома и высокой основностью.

С использованием нового метода выделения гетерополикислот в кристаллическом виде синтезировано большое число гетерополисоединений, способных выступать в качестве лигандов по отношению к щелочноземельным, редкоземельным и трансураническим элементам; это позволило получить стабильные соединения нептуния(VII) и разработать методы его аналитического определения (В. И. Спицын, Е. А. Торченкова, В. Ф. Чуваев).

Имеются успехи в области синтеза новых представителей гетерополисоединений (А. И. Кокорин, А. К. Бабко). Разработаны методы синтеза комплексов с циклическими полидентатными лигандами — фосфиматами и установлены закономерности конформации цикла во внутренней сфере комплекса (И. А. Розанов).

Для изучения механизма реакций комплексообразования, строения и свойств комплексных соединений широко применялись различные физические и физико-химические методы.

Выполнен цикл структурных исследований комплексных лантанидов с разнородными лигандами, позволивший установить существенное различие в склонности к образованию связей редкоземельных элементов с хлором, родановыми и нитратными группами (М. А. Порай-Кошиц).

В результате структурных исследований ряда новых металлокомплексов палладия установлены ранее неизвестные типы σ -связей палладия с нафтеновыми и хиноидными лигандами (Л. О. Атовмян, В. А. Авилов, О. Н. Крассочкина).

Метод рентгеноструктурного анализа был применен также для расшифровки строения тетрабромуранилата фенаントролония (Р. Н. Щелочков), для изучения комплексов никеля, кобальта, меди, щелочных и переходных металлов с макроциклическими лигандами (К. Б. Яцимирский), комплексов переходных металлов с полидентатными лигандами (А. В. Аблов), комплексов трехвалентной сурьмы со смешанными ацидолигандами (Ю. В. Гагаринский), для изучения стереохимии комплексов редкоземельных элементов (Л. И. Мартыненко), для расшифровки

структуры новых перспективных биологически важных координационных соединений.

Комплексообразование парамагнитных ионов в растворах изучено методом ЭПР (И. Н. Маров, А. Н. Ермаков, В. К. Беляева, Ю. Н. Дубров).

С привлечением методов полярографии, спектрофотометрии, потенциометрии, ЯМР-, ЭПР-, ПМР-, ИК-спектроскопии и др. изучено комплексообразование редкоземельных элементов с рядом аминокислот, сульфосалициловой и диэтилмалоновой кислотами в водных растворах (Н. А. Костромина); комплексообразование ванадия с аскорбиновой кислотой (К. Б. Яцимирский); молибдена с пирокатехином (А. Г. Пилипенко); исследованы комплексы платины, большое число комплексных соединений редкоземельных элементов (В. И. Спицын, Н. Н. Желиговская, Л. И. Мартыненко, Р. Н. Щелоков), координационные соединения переходных металлов с аминами, амидами, первичными гидразидами и комплексы с биологически активными лигандами (Ю. Я. Харитонов, О. Ю. Цивадзе). Исследована кинетика реакций образования комплексов кобальта, меди, кадмия с хлорофилловой кислотой в неводных растворителях (Б. Д. Березин).

Проведены электрофотометрические исследования для определения содержания осмия, рутения и ряда других металлов в природных и промышленных объектах (А. И. Бусев, В. М. Пешкова).

Дальнейшее развитие получил магнетохимический метод в химии координационных соединений (В. В. Зеленцов). Разработаны теоретические основы интерпретации магнитных свойств кластерных и полиядерных соединений; предложена модель, объясняющая необычные магнитные свойства нового типа хелатов Fe(III), проанализированы магнетохимические критерии оценки стереохимии комплексных соединений Co(II) (В. В. Зеленцов).

Установлена возможность использования метода спинового эха для изучения комплексов переходных металлов с разнородными лигандами во внутренней сфере (А. А. Попель).

Применен метод математического моделирования для изучения комплексообразования в системах, содержащих смешанно-лигандные комплексы редкоземельных элементов (Л. И. Мартыненко).

5. Радиохимия

Среди первых исследователей этой новой области химии следует назвать В. И. Вернадского, В. Г. Хлопина, В. А. Бородовского, Г. Н. Антонова, Вл. И. Спицына, Л. С. Коловрат-Червинского, А. П. Соколова, Е. С. Бурксера, которые провели большую работу по изучению радиоактивности природных объектов на территории России и физико-химических свойств природных радиоэлементов.

Основателем, организатором и вдохновителем планомерного изучения радиоактивных минералов и их поисков на территории России является В. И. Вернадский.

Создателем советской радиохимии по праву считается В. Г. Хлопин, который, начиная с 1918 г., возглавлял в нашей стране все работы по выделению природных радиоэлементов и изучению их физико-химических свойств. В. Г. Хлопин предложил метод получения высокоактивных препаратов радия, который был использован затем на первом радиевом заводе Советской России для выделения этого элемента из отечественной руды. В течение последующих лет совместно с Б. А. Никитиным, А. Е. Полесицким, А. П. Ратнером, И. Е. Стариком выполнен ряд работ, посвященных вопросу распределения радиоэлементов между кристаллической твердой фазой и раствором. Эти работы показали, что закономерности в распределении радиоэлементов между фазами определяются исключительно химическим состоянием этих элементов и не зависят от их концентрации (при условии насыщения фаз), будь то следовые количества или макроконцентрации (закон Хлопина).

Результаты этих исследований легли в основу огромного числа методов изучения, очистки, выделения и концентрирования радиоэлементов и явились теоретическим фундаментом, на котором в последующие десятилетия развивалась советская радиохимия.

С начала тридцатых годов увеличивается количество осуществляемых ядерных реакций, соответственно растет необходимость в идентификации и изучении химической природы продуктов этих реакций, а затем возникает и возможность их выделения в больших количествах.

В связи с открытием деления ядра (Г. Н. Флеров, К. А. Петержак) центр тяжести радиохимических исследований перемещается в область изучения химии тория и урана. Советские радиохимики (Б. А. Никитин, В. М. Вдовенко, М. Ф. Пушленков, В. Б. Шевченко) начинают изучать распределение нитратов урана, а затем нитратов плутония и нептуния между двумя жидкими фазами — водной и органической, что позволило в дальнейшем предложить экстракционные схемы переработки облученного урана с применением в качестве экстрагентов различных органических растворителей (трибутилфосфат, алифатические амины и т. д.).

Позднее экстракционные методы были применены для разделения редкоземельных элементов и отделения их от трансплутониевых, получения радионуклидов без носителей. (Н. Е. Брежнева, Ан. Н. Несмеянов, А. К. Лаврухина).

В работах В. М. Вдовенко, М. Ф. Пушленкова, В. В. Фомина, А. В. Николаева, Г. А. Ягодина, В. С. Шмидта, А. М. Розена, Ю. А. Золотова, В. С. Колтунова, С. М. Карпачевой получили развитие исследования, связанные с изучением механизма и кинетики процессов экстракции и влияния на этот процесс различных факторов: состава и структуры водной фазы, окислительно-восстановительных реакций, протекающих в процессе экстракции, процессы комплексообразования экстрагируемых элементов в органической фазе, строение органических экстрагентов.

Многие препаративные и технологические задачи (получение радионуклидов без носителя, разделение радионуклидов, концентрирование) решаются методом ионного обмена.

Б. П. Никольский, Б. Н. Ласкорин, В. И. Парамонова, Б. А. Зайцев установили основные закономерности сорбции радиоактивных элементов различными адсорбентами (стекла, кристаллы, синтетические смолы, неорганические сорбенты) и выяснили влияние различных факторов на этот процесс.

Развитие атомной энергетики, начало которой было положено в 1954 г. пуском в Советском Союзе первой в мире атомной электростанции (АЭС), выдвинуло новые важные проблемы в области радиохимии и радиохимической технологии. Одним из важнейших направлений прикладной радиохимии остается разработка теоретических основ технологии переработки облученного топлива АЭС с целью создания экономических методов выделения и возвращения в топливный цикл ценных компонентов и, в первую очередь, делящихся материалов.

Развитие атомной энергетики, возрастающий масштаб горнодобывающей промышленности, широкое применение радионуклидов в народном хозяйстве повышают потенциальную опасность загрязнения окружающей среды, в особенности биосферы, радиоактивными веществами.

Обезвреживание радиоактивных отходов, содержащих долгоживущие изотопы, их надежная изоляция являются важнейшей проблемой современности.

Большой вклад в создание методов обезвреживания и захоронения радиоактивных отходов (твердых, жидких, газообразных) внесли И. В. Петрянов-Соколов, В. И. Спицын, А. С. Никифоров, Н. Е. Брежнева, Б. С. Колычев, И. Е. Нахутин, Н. В. Зимаков, В. В. Куличенко, В. М. Седов, А. А. Константинович.

Важнейшей областью радиохимии является радиохимический анализ, в котором используются сокристаллизация, сорбция, экстракция, электрохимический метод выделения и т. д. Основы радиохимического анализа были заложены в трудах В. Г. Хлопина, А. Е. Полесицкого, И. Е. Старика, П. Н. Палея и, особенно, А. П. Виноградова.

В настоящее время в результате исследований И. П. Алимарина, Б. Ф. Мясоедова, А. А. Липовского, В. К. Маркова, И. К. Швецова решен ряд задач, касающихся степени контроля ядерных материалов, степени выгорания ядерного топлива, точного определения содержания дефицитных материалов, определение их изотопного состава.

Большое внимание уделяется советскими радиохимиками контролю за территориальным и временным распределением техногенных радионуклидов на поверхности земли, в водоемах, почвах, объектах живой природы (В. И. Спицын, Ан. Н. Несмеянов, П. К. Хабибуллаев, А. А. Кист, В. П. Шведов, Ю. В. Кузнецов, Д. И. Гусев, Е. Н. Теверовский, Л. И. Геденов). Разработаны различные методы определения малых и ничтожно малых концентраций радиоактивных веществ в объектах окружающей среды.

К числу важнейших достижений в области радиохимии следует отнести фундаментальные исследования советских ученых, посвященные изучению химических и физических свойств естественных и искусственных радиоэлементов.

Работы В. Г. Хлопина, Б. А. Никитина, Б. П. Никольского, З. В. Ершовой по химии радия, радона и полония во многом являются основополагающими.

Исследования И. И. Черняева, А. А. Гринберга, В. И. Спицына, А. Д. Гельман, В. Д. Никольского, А. И. Вольского, В. М. Вдовенко, Н. П. Зефирова, А. С. Никифорова, Л. П. Сохиной в области химии тория, урана, нептуния, плутония и некоторых других радиоактивных элементов внесли существенный вклад в познание многих закономерностей, определяющих их физико-химические свойства и поведение в различных условиях, а также позволили решить ряд крупных практических задач.

В настоящее время в области химии радиоактивных элементов проводятся широкие исследования. Впервые в мире получены семивалентные нептуний и америций, шестивалентный калифорний, двухвалентные фермий и энштейний, одновалентный менделевий. Разработаны основы координационной химии актиноил-ионов (AnO_2^+). Разработан метод стабилизации трансплутониевых элементов в растворах в четырехвалентном состоянии, что имеет большое практическое значение (В. И. Спицын, Г. П. Яковлев, Н. Н. Крот, А. Г. Рыков, В. С. Щмидт, Л. Н. Лазарев, Д. Н. Суглобов, Н. Б. Михеев, В. Н. Косяков). Синтезированы и изучены физико-химические свойства целого ряда ранее неизвестных соединений технеция (В. И. Спицын, А. Ф. Кузина).

Существенные успехи достигнуты в области синтеза и изучения химических свойств сверхтяжелых элементов. После синтеза курчатовия, советскими учеными под руководством Г. Н. Флерова впервые получены элементы с атомными номерами 105, 106, 107. Получены первые надежные результаты, подтверждающие возможность существования сверхтяжелых элементов в природе.

Производство изотопов в СССР было организовано более 30 лет тому назад.

В настоящее время налажен регулярный выпуск изотопов, меченых соединений и источников ядерного излучения в объемах, удовлетворяющих запросы народного хозяйства. Выпускаются почти все радиоактивные и стабильные изотопы, имеющие практическое значение. Освоено производство ряда меченых соединений, в том числе биологически активных (аминокислот, нуклеотидов, стероидов), средств защиты растений (гербициды, инсектофунгициды, инициаторы роста), препаратов для диагностики и лечения.

Большой вклад в развитие этих работ и налаживание производства изотопной продукции в СССР внесен А. С. Никифоровым, В. В. Бочкаревым, Н. Е. Брежневой, Д. М. Зивом, И. Ф. Тупицыным, Г. С. Сеницыной.

VI. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Современное состояние аналитической химии характеризуется большими достижениями в области разработки фундаментальных теоретических основ, успешным развитием многообразных высокоэффективных методов анализа, огромным вкладом, который аналитическая химия вносила и вносит в решение важнейших научно-технических задач современности (овладение энергией атомного ядра, исследование космоса и океана, развитие электроники, прогресс наук биологического цикла). Развитие аналитической химии обеспечило возможность осуществления контроля за ходом многих современных технологических процессов и за качеством выпускаемой продукции в химической, нефтехимической, металлургической, фармацевтической, пищевой промышленности, а также контроля за чистотой окружающей среды — воды, воздуха, почв. По ряду крупных направлений, таких как анализ высокочистых веществ, анализ минерального сырья, исследования органических, аналитических реагентов, фотометрия, советская аналитическая химия занимает ведущие позиции в мире.

Огромную роль в создании фундаментальных основ и методов аналитической химии сыграли научные учреждения АН СССР, академий наук союзных республик, а также отраслевые институты.

Среди последних достижений аналитической химии в первую очередь следует назвать осуществление дистанционного элементного анализа грунта планеты Венеры, тщательное аналитическое исследование лунного грунта, разработку комплекса аналитических методов и приборов для анализа особо чистых веществ. В настоящее время широким фронтом развернуты исследования в области создания методов и детектирующих систем для аналитического контроля производства сверхчистых органических веществ и биоматериалов, в том числе полученных в космосе.

Аналитическая химия развивалась в тесной связи с растущими потребностями народного хозяйства.

В первые годы социалистического строительства в СССР крупные работы по аналитической химии платиновых металлов и их соединений, по применению комплексных соединений в аналитической химии были выполнены под руководством Л. А. Чугаева, Н. С. Курнакова, В. В. Лебединского, Н. И. Подкопаева, В. Г. Хлопина, Б. Г. Карпова, И. И. Черняева, О. Е. Звягинцева. В области анализа минерального сырья, в решении задач, связанных с разработкой химических и физических методов контроля производства радия, урана и ванадия большое значение имели работы В. И. Вернадского, В. Г. Хлопина, К. А. Ненадкевича, И. Д. Борнеман-Старынкевича.

В 30—50-е годы создание методов массового и быстрого контроля способствовало развитию промышленности редких металлов и ряда новых химических производств. Были выполнены основополагающие исследования по физико-химическому анализу систем, имеющих значение в аналитической химии (И. В. Тананаев, А. К. Бабко), кинетическим методам анализа (К. Б. Яцимирский). Наряду с развитием и усовершенствованием классических методов анализа — гравиметрического (Н. А. Тананаев) и титриметрического (В. С. Сырокомский, Р. П. Ластовский), большое распространение получают физико-химические и в первую очередь электрохимические методы анализа, и многие не утратившие своего значения. Внедрение полярографии в стране связано с именами В. И. Вернадского и А. П. Виноградова. Большое значение для развития метода имели фундаментальные исследования крупнейшей школы электрохимиков, созданной А. Н. Фрумкиным. Успешно развивались кулонометрия (М. Т. Козловский) и другие электроаналитические методы (Б. Н. Никольский, Ю. С. Ляликов, О. А. Сонгина).

Заметные успехи достигнуты в разработке прямых потенциометрических методов анализа с использованием ионоселективных электродов различного назначения, например, для определения ионов водорода.

фтора, хлора, сульфата. Важными здесь были работы Б. П. Никольского и М. М. Шульца по теории и практике рН-метрии.

Интенсивно развивались фотометрические методы анализа, их физико-химические основы. Разработаны многочисленные фотометрические методы анализа металлов, сплавов, минерального сырья. Было синтезировано и внедрено большое число аналитических органических реагентов, пригодных для качественного и количественного определения почти всех элементов (А. С. Комаровский, Л. М. Кульберг, В. И. Кузнецов, С. Б. Саввин, А. М. Лукин, А. Т. Пилипенко, Н. С. Полуэктов, Ю. А. Банковский, В. М. Тараян).

Из предложенных советскими учеными реагентов особо следует отметить широко используемый в мировой практике Арсеназо III (С. Б. Саввин) — прекрасный реагент для фотометрического определения урана, тория, плутония, циркония и ряда других элементов в объектах самой различной природы. Успешное развитие теории люминесцентных методов и их практическое использование связано с работами С. И. Вавилова, М. А. Константиновой-Шлезингер, Е. А. Божевольнова, Н. С. Полуэктова, А. К. Бабко, А. Т. Пилипенко, Д. И. Щербова.

Одним из важнейших методов аналитического контроля в промышленном производстве и научных лабораториях стал спектральный анализ. Большой прогресс в работах по эмиссионному спектральному анализу, а также по люминесцентным методам и методам эмиссионной пламенной фотометрии был основан на работах Г. С. Ландсберга, Л. И. Мандельштама. Сейчас значительно расширились возможности метода **атомно-эмиссионного анализа** в связи с появлением новых источников возбуждения спектра, особенно индуктивно-связанной плазмы, что обеспечивает одновременное определение 60—70 элементов с высокими чувствительностью и точностью.

Была решена одна из особо важных проблем — унификация методов анализа металлов (А. М. Дымов), послужившая основой для создания первых ГОСТов на промышленную продукцию и открывшая широкую серию работ по стандартизации методов анализа в СССР и позднее в рамках стран СЭВ.

Широкое использование в различных отраслях народного хозяйства (металлургия, атомная энергетика, радиоэлектроника) многих редких и рассеянных элементов и высокие требования, предъявляемые к их чистоте, стимулировали значительное развитие теоретических проблем аналитической химии этих элементов и разработку новых методов их разделения и определения. Значительный вклад в развитие этого раздела аналитической химии внесли А. П. Виноградов, И. П. Алимарин, И. В. Тананаев, Д. И. Рябчиков, Н. С. Полуэктов, В. А. Назаренко, Ю. А. Черныхов.

Успешно развивалась аналитическая химия урана, плутония и трансплутониевых элементов (А. П. Виноградов, П. Н. Палей, Б. Ф. Мясоєдов). В текущей пятилетке завершается издание фундаментальной серии монографий «Аналитическая химия элементов» (около 60 томов).

В 60—70-е годы, когда в связи с необходимостью анализа атомных материалов, полупроводников и других веществ высокой чистоты возникли задачи резкого повышения чувствительности аналитических методов, были развиты методы радиоактивационного анализа, искровой масс-спектрометрии, химико-спектральные, вольтамперометрические и другие методы, обеспечившие определение до 10^{-6} — $10^{-8}\%$ примесей в чистых веществах. Создание высокочувствительных надежных методов аналитического контроля позволило решить важнейшую народно-хозяйственную проблему — обеспечить развитие таких отраслей новой техники, как приборостроение, радиотехника, атомная энергетика, техника высоких давлений, а также производство особо чистых веществ и реактивов (И. П. Алимарин, Н. П. Сажин, Ю. А. Золотов, Г. Г. Девятых, Ю. А. Карпов, Ю. В. Яковлев, М. С. Чупахин).

Огромные масштабы промышленного производства органических соединений стимулировали разработку теории и новых методов анали-

за органических соединений. Были выполнены важные работы по элементному и функциональному анализу органических веществ и его автоматизации (А. П. Терентьев, М. О. Коршун, В. А. Климова). Широко используются инфракрасная спектроскопия, электрохимические, хроматографические и хроматомасс-спектрометрические методы.

Совершенствуется атомно-абсорбционный метод анализа в направлении превращения его в многоэлементный метод. Интенсивно развиваются непламенные варианты метода, особенно с использованием графитовой печи в качестве атомизатора (Б. В. Львов).

Среди рентгеновских методов анализа одно из главных мест (как и среди методов анализа вообще) занял рентгенофлуоресцентный анализ, обеспечивающий возможность одновременного определения практически всех элементов (за исключением самых легких) в диапазоне концентраций от 10^{-4} до 100% с весьма высокой точностью. Экспрессность и большая производительность метода позволяют с его помощью успешно решать задачи экспрессного анализа в металлургии и геологической службе (А. П. Никольский, М. А. Блохин, Н. Ф. Лосев, В. П. Афонин). Изучение различных включений в металлах, сплавах и геологических образцах, налетов и т. п. надежно обеспечивает рентгеноспектральный микроанализ — электронный зонд (И. Б. Боровский, Н. П. Ильин), абсолютная чувствительность которого равна 10^{-13} — 10^{-15} г. Для изучения состава поверхностных слоев и пленок весьма перспективной оказалась рентгеноэлектронная спектроскопия (В. И. Нефедов).

Значительно расширились аналитические возможности метода ЭПР в связи с использованием комплексообразующих реагентов на основе стабильных свободных радикалов (П. М. Соложенкин, И. Н. Маров, Ю. А. Золотов).

Развивается совершенно новый прием в лазерной спектроскопии — метод ступенчатой фотоионизации атомов (В. С. Летохов, Ю. Я. Кузяков), который может быть абсолютно селективным и обладает предельно высокой чувствительностью, так как позволяет определять примеси в количестве десятков и даже единиц атомов.

Получили большое развитие исследования в области теории и практического приложения хроматографических методов разделения с использованием ионитов, неорганических и хелатных сорбентов (К. В. Чмутов, М. М. Сеньявин).

Разработаны многочисленные способы разделения сложных смесей при анализе полупроводниковых материалов, благородных и цветных металлов, их сплавов, материалов для нужд атомной промышленности, минерального сырья и других объектов. Большое распространение, особенно в органическом анализе, получили тонкослойная и бумажная хроматография.

Быстро прогрессирует высокоскоростная жидкостная хроматография под давлением. Создан и развивается новый метод ионной хроматографии (Ю. А. Золотов), автоматизированный скоростной вариант ионообменной хроматографии.

В последние годы широко применяется новый хроматографический метод — гель-проникающая хроматография, имеющая большое значение для разделения природных и других органических веществ.

Одним из наиболее распространенных методов разделения и концентрирования веществ стала экстракция. Существенный вклад в теорию экстракционных процессов, в синтез и исследование новых реагентов, в разработку эффективных экстракционных методов и их приложений для аналитической химии внесли И. П. Алимарин, В. И. Кузнецов, Ю. А. Золотов, специалисты-радиохимики, а также А. Т. Пилипенко, Ю. А. Банковский. Большое значение имеют исследования в областях, пограничных между экстракцией и хроматографией, особенно работы по экстракционной хроматографии (И. П. Алимарин, Г. С. Катыхин) и созданию селективных сорбентов (Ю. А. Золотов, С. Б. Саввин). Разработаны, в частности, приемы разделения смесей редкозе-

мельных элементов и актинидов, методы концентрирования различных микроэлементов.

Интенсивно развивается радиоаквационный анализ в различных вариантах — активация медленными, резонансными и быстрыми нейтронами, гамма-квантами и заряженными частицами. В сочетании с новыми методами концентрирования и выделения элементов (экстракции, экстракционной хроматографии, соосаждения, ионного обмена) метод получил весьма широкое распространение при анализе полупроводников, высоко чистых веществ, металлов, сплавов, геологических и биологических объектов, объектов окружающей среды и др. (И. П. Алимарин, Ю. В. Яковлев, А. А. Кист, Е. М. Лобанов). Существенное расширение областей применения метода достигается за счет использования портативных источников нейтронов (калифорний-252).

Успешному развитию аналитической химии и организации эффективного контроля химического состава продуктов в химической промышленности во многом способствовало создание базы отечественного аналитического приборостроения.

Примером возможностей отечественного приборостроения может служить уникальный комплекс научной аппаратуры для автоматических межпланетных станций «Венера-13» и «Венера-14» (рис. 38), который осуществил непосредственный отбор и рентгенофлуоресцентный анализ пород на поверхности Венеры и передачу информации на Землю (В. Л. Барсуков, Ю. А. Сурков).

Для современной аналитической химии весьма характерно быстрое внедрение теории и методов математики, особенно методов с использованием ЭВМ, которые играют значительную роль в автоматизации анализа. Создание автоматизированных аналитических приборов и комплексов самого различного назначения позволило добиться значи-

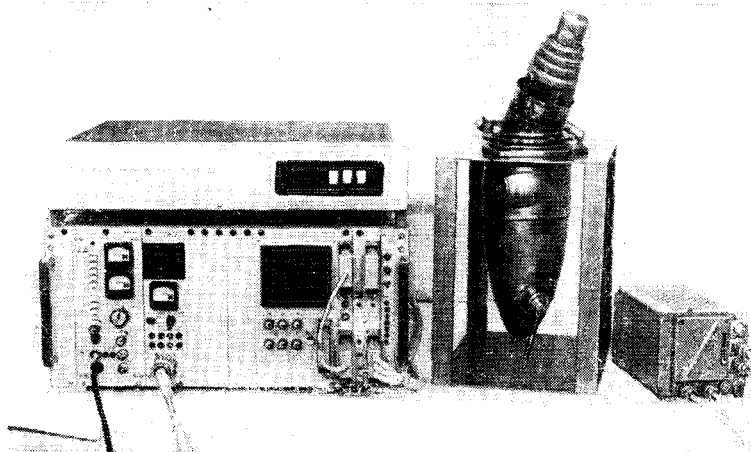


Рис. 38. Комплекс научной аппаратуры автоматических межпланетных станций «Венера-13» и «Венера-14» для анализа пород на поверхности Венеры

тельного усовершенствования аналитического контроля в промышленности, а также массовых определений в геологической службе, охране окружающей среды, сельском хозяйстве, медицине.

* *

*

Советская химическая наука охватывает все главные направления развития современной химии.

По всем этим направлениям химики нашей страны внесли выдающийся и общепризнанный вклад в мировую науку.

60-летие образования СССР советские химики отмечают новыми открытиями и достижениями во славу своей великой Родины.