

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 11

НОЯБРЬ — 1977 г.

ТОМ XLVI

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД



УДК 93/99; 54

СОВЕТСКАЯ ХИМИЯ ЗА 60 ЛЕТ

Шесть послеоктябрьских десятилетий были периодом исключительного, прогрессивного и широкомасштабного развития химической науки и практики в нашей стране. Возникла разветвленная сеть научных учреждений, институтов, научных центров, лабораторий химического профиля в Академии наук СССР, академиях наук союзных республик, министерствах, ведомствах, высших учебных заведениях, непосредственно на предприятиях.

Интенсивно развивались все главные направления химической науки: физическая, органическая, неорганическая и аналитическая химия. На границах этих наук, на стыках с другими основными фундаментальными науками — математикой, физикой, биологией — возникали новые разделы химии. Необычайно изменился облик химических лабораторий за счет внедрения физических методов исследования. Волей партии и народа в стране построено и введено в строй огромное количество передовых современных химических предприятий.

Не щадя сил, трудились советские химики в годы Великой Отечественной войны, создавая для нужд фронта и народного хозяйства новые взрывчатые вещества, пороха и боеприпасы, моторные топлива, смазочные масла, стали и сплавы, лекарства.

Высоко оценил Генеральный секретарь Коммунистической партии Советского Союза товарищ Л. И. Брежnev на XXV съезде КПСС роль и значение фундаментальных и прикладных исследований, интеграции науки с производством, внедрения новых научных идей в практику народного хозяйства.

В нашей стране создана эффективная система координации научных исследований во всех областях знания, в том числе в области химии. Еще больше поднят авторитет химической науки и определена ее роль в научно-техническом прогрессе, являющемся залогом мощного экономического и оборонного потенциала нашей Родины.

Важное место принадлежит химии в комплексных программах научно-технического прогресса и его социально-экономических последствий на 1976—1980 годы. Химики должны внести крупный вклад в решение задач, поставленных партией на X пятилетку. Среди этих задач едва ли не важнейшее место занимают комплексная переработка химического сырья (руды, нефть, уголь, сланцы, торф, газ, древесина), дальнейшее увеличение производства продукции химической и нефтехимической промышленности (минеральные удобрения, средства химической защиты растений, пластмассы, синтетический каучук, химические волокна и нити, красители и лакокрасочные материалы, продукты малотоннажной химии), производство высокоеффективных лекарств.

Заложены основы создания безотходных химических производств, при которых химическая промышленность реально и во все большей степени перестанет быть фактором неблагоприятного влияния на окружающую среду.

Совершенствуются формы подготовки высококвалифицированных кадров химиков в системе высшего и среднего специального образования.

Возросли и приобрели деловую конкретность научно-технические связи по химической науке и практике с зарубежными странами.

Сегодня, на пороге 70-х годов прогрессивного развития советского государства, советские химики, исследователи и практики, уверенно заявляют о своей полной готовности к решению огромного числа конкретных задач, вносящих необходимый вклад в процветание нашей Родины.

Ниже приводится краткий очерк развития химии в нашей стране за минувшие 60 лет после Великого Октября.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Характерной чертой послеоктябрьского периода является быстрое проникновение теоретических и экспериментальных методов современной физики практически во все разделы физической химии.

На основе развития физической химии достигнут большой прогресс в принципах и методах прикладной химии. В промышленность внедрены новые методы проведения химических реакций, новые непрерывные каталитические процессы, методы рационального управления химическими реакциями, развита химическая кибернетика. С помощью физической химии поверхностных явлений, электрохимии, радиационной химии решались важные технические задачи, такие, как создание методов получения дисперсных материалов, превращение химической энергии в электрическую, проблемы радиационно-химического синтеза. Большое значение имела физическая химия для области полимеров.

Возникла химическая физика — наука о физических основах химии, новая область естествознания, пограничная между физикой и химией, имеющая своим предметом изучение основных проблем строения и превращения веществ.

Квантовая химия и экспериментальное изучение строения молекул. Большое внимание уделялось физике элементарного химического акта в реакциях неорганических и органических веществ.

Развито новое направление в теории электронного строения молекул, рассматривающее взаимодействие электронного и ядерного движений. Разработан метод учета релятивистских эффектов при расчетах соединений с тяжелыми атомами.

Установлена существенная роль колебательно-возбужденных молекул в кинетике химических реакций. Теоретически рассмотрена кинети-

ка неравновесных процессов, протекающих в условиях высоких температур и высокого вакуума (например, в верхних слоях атмосферы). Развита общая теория туннельных переходов в кинетике химических реакций.

Дано квантовохимическое обоснование мультиплетной теории катализа.

Разрабатывалась теория направленных валентностей и валентных состояний атомов в молекулах.

Создана теория учета взаимодействия электронов в системах с со-пряженными связями, позволяющая объяснять их спектроскопические свойства.

Квантовохимические методы расчета стали эффективным инструментом при изучении строения молекул, массовый характер приобрели расчеты электронных оболочек на ЭВМ. Разработаны программы расчетов химических соединений с помощью ЭВМ. Приближенными методами квантовой химии выполнено большое число расчетов электронных оболочек многих конкретных молекул.

Роль квантовой химии в химических исследованиях продолжает возрастать.

Наряду с этим вопросы строения молекул решаются экспериментально с применением многочисленных современных физических и физико-химических методов исследования.

Созданы комплексные машинные системы для решения структурных задач; приборный комплекс для анализа сложных конформационных равновесий. Разработана автоматическая система связи дифрактометр — ЭВМ для рентгеноструктурного анализа. Для изучения строения неорганических молекул при температурах до 2500° С используется новый метод высокотемпературной газовой электронографии. Создана рентгеноспектральная установка, использующая синхронное излучение от встречных пучков.

Химическая кинетика. Одним из наиболее крупных вкладов советских ученых в мировую науку является создание общей теории цепных реакций. Эта теория объединила и объяснила многочисленные факты на основе представления о сложной совокупности элементарных процессов с участием свободных атомов и радикалов в качестве активных центров цепных реакций. Особое значение имеют создание советскими учеными теории разветвленных цепных химических реакций и многочисленные экспериментальные исследования по ее обоснованию.

Открыт и подробно изучен новый класс цепных реакций с энергетическими разветвлениями цепи; в них разветвления осуществляются за счет колебательной энергии возбужденных частиц, образующихся в экзотермических элементарных стадиях развития цепи. Важным применением цепных разветвленных реакций с энергетическими разветвлениями явилось создание на их основе первых химических лазеров.

Выполнены многочисленные исследования детального механизма химических реакций (установлены элементарные стадии, идентифицированы промежуточные продукты, в том числе свободные радикалы, атомы, ионы, комплексы).

Разработаны различные специфические экспериментальные методы изучения активных частиц, особенно свободных радикалов и атомов с помощью метода ЭПР.

В последнее время при изучении элементарных реакций в газовой фазе широко используется метод ударных труб. Динамические характеристики элементарных реакций изучаются методом скрещенных молекулярных пучков. Развит мазерный метод измерения кинетических кон-

stant реакций парамагнитных атомов и радикалов в газовой фазе и на поверхности. Создан «позитрониевый» метод изучения кинетики быстрых химических реакций в газовой и конденсированной фазах.

Обнаружено принципиально новое явление — влияние магнитного поля на скорость химической реакции.

Проведены широкие исследования кинетики и механизма жидкофазного окисления органических соединений как основы многих технологических процессов получения ценных кислородсодержащих соединений.

Изучены кинетика и механизм гетеролитических процессов в жидкой фазе. Развита теория кислот и оснований. Ведутся исследования кинетики топохимических реакций.

Тепловой взрыв, горение, детонация. В работах советских ученых сформулирована и развита теория теплового взрыва в экзотермических реакциях. Созданы теории распространения пламени и детонации. Проведены исследования процесса горения топлива в двигателях. В широких масштабах изучена кинетика разложения, горения и детонации конденсированных взрывчатых веществ. Вскрыт механизм взрыва ВВ под действием удара и сформулирован принцип, определяющий условия устойчивой детонации. Исследовано механическое действие ударной волны. Работы в области сферической детонации нашли применение в сейсмической разведке.

Разработан новый метод получения тугоплавких соединений (нитридов, карбидов металлов) непосредственно в волне горения — «самораспространяющийся высокотемпературный синтез». Изучена новая форма распространения очага химической реакции — спиралевидное движение очага горения по поверхности образца.

Химия низких температур. Получило развитие новое перспективное направление — химия низких температур (криохимия). Обнаружено, что отдельные химические реакции (полимеризация, галогенирование, гидрогалогенирование олефинов) осуществляются с большими скоростями при температуре около 77 К. Показана возможность протекания цепных реакций в твердой фазе (гидрогалогенирование, нитрование). Понижение температуры и комплексообразование повышают селективность процессов и чистоту целевого продукта.

Развита низкотемпературная фотохимия. Разрабатывается криохимическая технология получения ряда ценных химических соединений.

Гомогенный катализ. Выполнены многочисленные исследования гомогенного катализа — важнейшего метода повышения селективности химических процессов. Изучены состав, геометрическое и электронное строение нестабильных промежуточных комплексов. Показано, что максимальная селективность достигается при каталитических превращениях веществ в координационной сфере металла.

Большим достижением является открытие каталитической фиксации малых молекул (CO_2 , N_2). Открыт стереоспецифический катализ полимеризации диенов π -аллильными комплексами переходных металлов. Развиваются исследования по гомогенному катализу, направленные на моделирование ферментативного катализа.

Гетерогенный катализ. В области гетерогенного катализа советскими учеными открыты многие эффективные промышленные каталитические системы. Предложены катализаторы гидрирования и дегидрогенизации, катализаторы синтеза дивинила, производства серной и азотной кислот, окиси этилена, малеинового ангидрида, акриловой кислоты и т. д. Открыты катализаторы, на которых удается осуществить сопряжение двух химических реакций в одном аппарате (мембранный катализ). Установлена каталитическая активность цеолитов разного состава.

В СССР сформулирована электронная теория катализа. Создана мультиплетная теория катализа, согласно которой скорость катализической реакции определяется геометрическим и энергетическим соотвествием адсорбированной молекулы и поверхности катализатора. Развита теория активных ансамблей и теория цепей перераспределения связей, применяемая для сравнительного анализа механизмов гомогенного, гетерогенного и ферментативного катализа. Выполнено большое число экспериментальных и теоретических исследований процессов адсорбции и катализа.

Изучены активные центры на поверхности твердых контактов. Сделан вывод о важной роли промежуточных комплексов и свободно-радикальных состояний в механизме гетерогенного катализа.

Развита макрокинетика, которая применительно к гетерогенным реакциям включает исследования диффузионной кинетики, физико-химической гидродинамики, тепло- и массопередачи, теорию реакций во взвешенном слое катализатора. Макрокинетика в совокупности с кинетикой гетерогенных реакций составляют научную основу расчета промышленных реакторов и математического моделирования гетерогенных катализитических процессов.

Ферментативный катализ. Развернуты исследования строения ферментов, кинетики и механизма действия ферментативных систем, иммобилизованных ферментов и клеток. Найдено большое число носителей для иммобилизованных ферментов — природных и синтетических органических полимеров и неорганических адсорбентов. Созданы иммобилизованные ферментные системы для нужд пищевой и текстильной промышленности.

Предложены гелеобразные катализаторы, содержащие иммобилизованные комплексы металлов, для химических превращений непредельных углеводородов.

Химия высоких энергий. Получила развитие радиационная химия, как при решении ряда практических задач (радиационно-химическое старение и устойчивость материалов, вопросы радиационной защиты, химическая дозиметрия, использование радиации для синтеза и переработки органических низко- и высокомолекулярных соединений), так и в области теории (изучение кинетики и механизма элементарных процессов, природы и свойств короткоживущих промежуточных продуктов радиолиза).

Предложена теория, позволяющая по известным кинетическим параметрам предсказать область мощностей, доз и температур, при которых радиационное инициирование существенно выгоднее теплового.

Детально изучен радиолиз воды и водных растворов.

Созданы установки импульсного радиолиза для прямого изучения кинетики реакций короткоживущих частиц.

Изучены химические синтезы, использующие высокую и специфическую реакционную способность горячих атомов, возникающих в результате ядерных процессов.

Исследованы химические реакции позитрония: окисление, замещение, конверсия и др. Впервые удалось детально изучить кинетику и механизм реакций с участием атомов и промежуточных продуктов химических реакций со временем жизни 10^{-7} — 10^{-12} сек.

В области теоретической плазмохимии разработаны основы неравновесной химической кинетики. Исследованы механизмы физико-химических явлений и процессов в низкотемпературной плазме. Внедрен в производство ряд плазмохимических процессов.

Разработаны основы фотоники молекул — учения о совокупности взаимосвязанных фотофизических и фотохимических процессов. Открыто явление переноса энергии между триплетными состояниями молекул. Развита фотохимия красителей и родственных соединений.

Изучены весьма быстрые фотопроцессы (до 10^{-11} сек) — процессы переноса электрона. Исследованы реакции электронно-возбужденных состояний радикалов. Создана количественная теория безызлучательного внутри- и межмолекулярного переноса энергии.

Разрабатываются «двуихквантовая» фотохимия и количественные методы исследования двухквантовых процессов.

Развивается новое направление — лазерохимия, химия молекул в колебательно-возбужденном состоянии. Установлено фотохимическое действие ИК-излучения. Разработаны методы получения ряда химических соединений.

Ведутся работы по препаративной органической фотохимии и промышленному использованию процессов фотополимеризации. Изучена природа фотодеструкции полимеров и специфика протекания фотохимических реакций в полимерных матрицах. Исследуются фотохромные системы с целью создания сред с автоматически изменяющимся пропусканием. Осуществлен синтез новых классов фотохромных спиропиранов и полимерных материалов.

Возникло новое направление — химия ударных волн. Открыто явление полимеризации в ударных волнах; проведен синтез полипептидов из аминокислот. Ударным сжатием синтезированы алмазы и вюрцитоподобный нитрид бора, кристаллы которого пригодны для изготовления высококачественного режущего инструмента.

Электрохимия. В области электрохимии в советский период выполнено большое число важных теоретических и экспериментальных исследований. Созданы основы электрохимической кинетики. Установлена связь между скоростью реакции и строением двойного электрического слоя, введено понятие о потенциале нулевого заряда. Разработаны методы исследования границы раздела металл/раствор, методы измерения емкости электродов при помощи переменных токов и измерения кривых заряжения, развита количественная теория двойного слоя и теория адсорбции на заряженных границах раздела.

Развита квантовохимическая теория механизма элементарного акта электродных реакций и процессов в объеме раствора, получен общий критерий квантового (подбарьерного) или классического поведения различных частиц в ходе гомогенных и гетерогенных реакций. Разработана теория конвективной диффузии.

Создана новая область электрохимии — электрохимия сольватированных электронов. Открыт закон электронной фотоэмиссии из металлов в растворы электролитов. Изучены закономерности процессов на электродах, разработаны новые материалы для электродов.

Большой вклад внесен в развитие высокотемпературной электрохимии (процессы в расплавленных солях) и в изучение строения двойного электрического слоя на границе между расплавленными металлами и электролитами. В молекулярных расплавах впервые зафиксированы свободные радикалы. Создана количественная теория электрохимических преобразователей информации.

Широкое развитие получили работы по теории коррозионных процессов и по борьбе с коррозией. Выявлена роль комплексообразования и впервые экспериментально установлено участие молекул воды в электрохимических стадиях растворения активных металлов; обнаружен эффект торможения электрохимического растворения железа, хрома и

хромистых сталей под действием окислителя. Существенные результаты получены при исследованиях ингибиторов коррозии металлов. Предложен новый принцип создания коррозионностойких сплавов путем катодного легирования.

Разработаны новые стали и сплавы, стойкие против коррозии в агрессивных средах химических производств, в морских условиях, в субтропической атмосфере. Показана возможность прогнозирования скорости атмосферной коррозии металлов по результатам ускоренных коррозионных испытаний и метеорологическим характеристикам.

Предложена теория образования блестящих осадков при электроосаждении металлов.

Впервые получили развитие работы в области биоэлектрохимии. Установлена роль белков как молекулярных генераторов электрических потенциалов.

Химическая термодинамика. Важные результаты получены в области термохимии, учения о равновесиях, учения о растворах, физико-химического анализа. Систематизированы термодинамические свойства различных веществ и параметры многих процессов, изданы многотомные справочники «Термодинамические свойства индивидуальных веществ» и «Термические константы веществ».

Разработаны новые методы измерения и расчетов термодинамических величин, в частности при высоких температурах, что имеет большое значение для цветной металлургии, термодинамики жаропрочных сплавов, металлических окислов и полупроводниковых соединений. Создана система методов расчета физико-химических свойств различных веществ, позволяющая вычислять большое число физических и физико-химических констант по ограниченному количеству экспериментальных данных (опорные точки).

Установлено новое явление ограниченной смешиваемости газовых фаз, изучена растворимость газов в жидкостях при высоких давлениях. Разработана проблема химических равновесий в сложных смесях при высоких температурах, важная для многих разделов техники. Развиты методы термодинамического расчета процессов горения и взрывов.

Изучена термодинамическая обратимость растворов полимеров. Исследуется термодинамика растворов. Развита теория жидкого состояния на основе представлений о характере движения молекул жидкости. Установлено наличие в жидкостях ближнего порядка, напоминающего подобный порядок в кристаллах. Создана методика изучения микроструктуры жидкостей и растворов.

Изучается термодинамика сольватации ионов и структура растворов электролитов, причем структурные представления связываются с термодинамическими свойствами.

Жидкости и растворы. Основные результаты, полученные при изучении чистых жидкостей и растворов, относятся к области термодинамического анализа свойств растворов, ректификации жидкостей, разработки теории перегонки жидких смесей.

Дана общая классификация растворов. Развита статистическая теория жидкостей и растворов. Выполнен комплекс экспериментальных и теоретических исследований растворов незелектролитов и электролитов. Разработана количественная теория диссоциации электролитов.

Изучены жидкие системы с водородными связями и тепловое движение молекул. Рассмотрены вопросы энергетики сольватации, закономерности в энергиях образования ионов, вопросы протонного средства и гидратации ионов.

Адсорбция, хроматография. Большие достижения имеет советская

наука в развитии теории адсорбционных явлений и хроматографии, а также в области научных основ промышленной сорбционной техники.

Большой цикл исследований выполнен по расчетам изотерм адсорбции на модельных идеально-кристаллических адсорбентах, основанным на теории межмолекулярных взаимодействий и статистической термодинамике.

Развита оригинальная теория равновесных и неравновесных адсорбционных явлений на реальных твердых пористых адсорбентах с учетом их энергетических и геометрических особенностей. Эта теория получила широкое признание и является основой сорбционной техники.

Предложена рациональная классификация пористых структур, являющаяся одновременно классификацией сорбционных явлений. Для важнейшего класса адсорбентов — так называемых микропористых адсорбентов — показаны принципиальные отличия адсорбции от ее протекания на гладких поверхностях. Создана количественная теория адсорбции, получившая название теории объемного заполнения микропор, для таких адсорбентов, как активные угли, цеолиты, тонкопористые гели. Эта теория имеет значение для описания не только адсорбционных равновесий, но и кинетики адсорбции (кинетика сорбции в бипористых структурах).

Изучена адсорбция на непористых, но энергетически неоднородных поверхностях; развита электронная теория адсорбции на поверхности полупроводников. Имеются достижения в исследованиях адсорбции газовых смесей. В последние годы плодотворно развивается термодинамическая концепция, основанная на глубокой физической аналогии адсорбционных равновесий в гетерогенных системах и осмотических равновесий в объемных растворах.

Развернуты работы в области синтеза адсорбентов с заданными свойствами (природа поверхности, пористая структура). Полученные при этом результаты позволили организовать промышленное получение цеолитов, нашедших широчайшее применение в химической и нефтехимической промышленности.

Открытая в нашей стране хроматография самым тесным образом связана с учением об адсорбции.

Изучены закономерности в области статики, кинетики и динамики хроматографического процесса, разработаны и теоретически обоснованы методы разделения редкоземельных элементов, изучены комплексообразование в хроматографическом процессе, радиационная устойчивость ионообменных материалов. Развиты новые методы хроматографии (адсорбционно-комплексообразовательный метод, распределительная хроматография неорганических веществ), интенсификация хроматографических процессов (высокие температуры и давления), моделирование хроматографических процессов. Созданы новые автоматические приборы для хроматографии.

Коллоидная химия. Создано учение о поверхностных силах, строении граничных слоев жидкости, расклинивающем давлении. Проведены исследования адгезии и граничного трения, капиллярных, электрофоретических явлений. Разработана термодинамика и статистическая физика поверхностных явлений.

Создано современное учение об устойчивости дисперсных систем и развита количественная теория устойчивости и электролитной коагуляции гидрофобных золей.

Открыто явление адсорбционного облегчения разрушения, деформации и диспергирования твердых тел вследствие понижения поверхностной энергии на границе с поверхностно-активной средой (эффект Рене-

биндера); установлены молекулярный механизм и условия проявления эффекта для всех типов твердых тел и материалов.

Развивается физико-химия аэродисперсных систем. Созданы количественные методы экспериментального исследования дисперсности аэрозолей, изучены их электрические свойства, раскрыты закономерности поведения дисперсной фазы на волокнах фильтра. Проведены исследования условий образования и коагуляции дымов и туманов, путей управления этими процессами, методов контроля и способов очистки газов от взвешенных частиц.

Создана новая область современной коллоидной химии — физико-химическая механика, которая решает задачи обеспечения требуемой структуры и необходимых механических свойств для широкого круга материалов, природных дисперсных систем и дисперсных систем, участвующих в разнообразных технологических процессах.

Разработана физико-химическая теория твердения минеральных вяжущих веществ и оптимальная технология их применения в строительных материалах.

В области физико-химии поверхностно-активных веществ (ПАВ) получили развитие представления о существовании ряда принципиально различных механизмов их действия, определяемых строением граничащих фаз и молекул ПАВ и условиями их адсорбции.

Кристаллохимия. Кристаллохимия развивалась на основе широкого использования математических методов (теория групп симметрии) и физико-химических и физических методов (термодинамика, квантовая механика). Широко применялись различные экспериментальные методы — дифракционные (рентгеноструктурный анализ, структурная электронография и нейtronография) и другие физические методы исследования (электронная микроскопия, ИК-спектры, ЭПР, ЯМР).

Развита кристаллохимия силикатов и других родственных минеральных и синтетических веществ. Установлено строение многочисленных природных силикатов, открыт новый класс силикатных структур. Внесен вклад в решение практических задач использования минерального сырья и разработки материалов для новой техники. С целью создания жаропрочных, люминофорных, лазерных и других материалов проводились кристаллохимические исследования ортофосфатов, метаfosфатов, и, особенно, ультрафосфатов.

Выполнен анализ атомного строения металлических сплавов. Найдены структурные типы сотен интерметаллических соединений и проведена корреляция между строением и физико-химическими свойствами веществ. Разработаны научные основы систематики интерметаллических структур.

Проведены структурные исследования полупроводников, материалов с особыми электрическими и магнитными свойствами.

Созданы основы стереохимии комплексных соединений переходных металлов восьмой группы, а также рения, молибдена, вольфрама, редкоземельных элементов. Большое теоретическое значение имеют исследования комплексов с кратно-связанными лигандами, а также анализ структурного проявления взаимного влияния лигандов в комплексах переходных и непереходных металлов. Открыта четвертая связь металл — металл в двух- и трехъядерных комплексах рения.

Успешно развивалась органическая кристаллохимия. Изучены общие закономерности строения органических молекул в связи с их реакционной способностью и новыми возможностями синтеза, установлены связи кристаллической структуры («упаковки» молекул) с физическими и химическими свойствами органических веществ.

Важное место заняло изучение расположения молекул в пространстве кристаллического вещества. Сформулирован принцип плотной упаковки молекул. Проведена систематизация органических кристаллических структур.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Химики-органики внесли крупный вклад в развитие мировой органической химии. К числу первых отечественных достижений относятся результаты исследований по химии ацетиленовых, алленовых и диено-вых углеводородов; по катализитическим превращениям углеводородов; по созданию синтетического каучука, химии фосфорорганических соединений; по химии природных соединений (терпены и терпеноиды, алкалоиды и углеводы). В дальнейшем успешно и в широких масштабах развивались все главные направления органической химии.

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 элементо-углеродных связей с соседними ненасыщенными фрагментами молекул. Изучены особенности строения и химические свойства небензоидных ароматических систем. Установлены количественные зависимости между реакционной способностью и строением органических молекул. Расширены теоретические основы описания явления таутомерии и открыты новые типы таутомерных элементотропных и металлотропных превращений. Сформулированы представления о процессах с переносом реакционного центра, в которых отчетливо проявляется двойственная реакционная способность:

Установлены механизмы различных молекулярных перегруппировок. Обнаружены новые реакции изомеризации в алифатических и ароматических рядах в условиях гомогенного и гетерогенного катализа. Открыты и изучены перегруппировка циклических сопряженных полиеновых соединений, сопровождающаяся перемещением двойных связей.

Изучены механизмы реакций замещения у атома углерода в алифатических и ароматических соединениях. Заложены научные основы управления механизмами и скоростями этих процессов.

Предложены способы генерирования и изучения свойств и превращений активных промежуточных частиц органических реакций — радикалов, ион-радикалов, карбенов, карбеноидов, карбокатионов, карбоанионов. Обнаружены реакции стабильных радикалов, протекающие без участия свободной валентности. Открыты перегруппировки радикалов с перемещением атома хлора, тиильной группы и атома водорода. Созданы расчетные и экспериментальные методы определения электронного строения свободных радикалов, карбенов и других частиц. Выявлена зависимость скорости перегруппировки карбокатионов от величины электронного дефицита в карбониевом центре. Расширены границы теоретического описания равновесий с участием карбоанионов. Результаты исследований активных промежуточных частиц дали возможность качественного, а в ряде случаев — количественного описания 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 и т. д.

Существенные результаты получены при изучении стереохимии органических молекул. Разработаны способы установления пространственного строения молекул с помощью различных физических методов исследования. 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 последние два десятилетия значительно возросло применение расчетных методов квантовой химии и экспериментальных физических методов — в первую очередь методов молекулярной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа — в исследованиях по физической органической химии. Получена обширная информация о взаимосвязи строения органических молекул и их спектральных характеристик. Разворнуты работы по использованию вычислительной техники для решения структурных задач органической химии.

Органический синтез. Широкое развитие синтетической органической химии во многом способствовало созданию отечественной промышленности органических веществ (красители, органические удобрения, полимеры, пестициды, лекарственные вещества и др.).

В области синтеза алифатических соединений выполнены фундаментальные работы, часть которых непосредственно связана с химией углеводородов и нефтехимией.

Значительные результаты получены в области химии производных ацетилена, что привело к разработке метода синтеза многочисленных алифатических производных, содержащих кратные связи наряду с функциональными группами.

Изучены реакция теломеризации и ее многочисленные модификации. Продукты теломеризации нашли применение для получения алифатических кислот и других функциональных производных этого ряда.

Следует упомянуть также работы по использованию β -хлорвинилкетонов в органическом синтезе, исследования по диеновому синтезу, по применению реакций присоединения радикалов, несущих функциональные группы, к кратным связям для синтеза широкого спектра алифатических производных и др.

В связи с организацией и развитием промышленности красителей и лекарственных веществ выполнено большое число исследований по химии ароматических соединений.

Разработаны новые методы получения ароматических нитросоединений. Открыт новый метод получения ароматических диазосоединений, осуществленный в промышленности. Изучена реакция азосочетания, являющаяся основной реакцией в синтезе азокрасителей.

Выяснен механизм сульфирования ароматических соединений. Изучен механизм галогенирования ароматических соединений в водной среде. Предложен ряд активности галогенирующих агентов. Исследована реакционная способность ряда алкилирующих агентов по отношению к ароматическим соединениям.

Интенсивному изучению было подвергнуто радикальное замещение в ароматических соединениях. Установлен механизм и основные закономерности гомолитического арилирования. Изучено радикальное арилирование с помощью металлоорганических соединений.

Интенсивно развивалась химия небензоидных ароматических систем.

Широкое развитие получила химия гетероциклических соединений.

Разработан оригинальный метод синтеза гетероциклических систем разнообразного строения на основе замещенных β -хлорвинилкетонов. Предложен общий способ получения пятичленных гетероциклов на основе α -окисей ацетиленового ряда.

Выполнены многочисленные работы по химии производных фурана. Изучены превращения хлорметилфуранов, методы получения азотсодержащих гетероциклов, включающие фурановое ядро, диеновый синтез и реакции заместительного присоединения.

Развиты методы получения производных фурана (сульфирование пиридинсульфотриоксидом, получение бензофуранов) и пиридиновых систем. Предложены новые методы синтеза пиронов и изучены их реакции.

Разработаны оригинальные методы алкилирования 1-аминопиридина, созданы основы промышленного синтеза акрихина.

Многочисленные исследования выполнены по химии тиофена (реакции замещения в тиофеновом ряду, синтез макроциклических соединений на основе тиофена). Открыта реакция гетеродиенового синтеза и на ее основе разработаны новые методы синтеза производных пиридина и фурана.

В области гетероциклов изучены реакции электрофильного замещения в ряду индола, пиридина, пиридина, азациннолина, микробиологическая трансформация гетероциклических соединений.

Открыт новый тип перегруппировок в ряду азотистых гетероциклов, разработана реакция окислительного нуклеофильного замещения и др.

Синтезированы важные в практическом отношении соединения гетероциклического ряда. Осуществлен синтез 3-индолилмасляной кислоты и новый способ получения серотонина, а также азаиндололов и хинуклидинов. Исследуется химия гетероциклических азинов и азолов (хиназолины, хиноксаны, феноксазины, акридины, тетразолы, бензимидазолы и др.). Установлен характер влияния гетероцикла и других заместителей на амино-иминную таутомерию и конформацию формазанов.

Исследования гетероциклических соединений в большой мере способствовали развитию теоретических представлений органической химии и решению задач создания новых, важных в практическом отношении веществ: фармакологических препаратов, красителей, полупродуктов тонкого органического синтеза.

Химия элементоорганических соединений. После существенных результатов, полученных в области химии фосфора, наиболее важное значение имели исследования по химии металлоорганических соединений непереходных металлов, относящиеся к 30-м годам. Вслед за тем начался период исключительно интенсивного развития элементоорганической химии на основе тесного объединения методов и представлений органической и неорганической химии. Разрабатывались новые методы синтеза и изучались реакции металло- и металлоидорганических соединений непереходных элементов. Были открыты соединения с необычной валентностью. Исследовалось соотношение двойственной реакционной способности и таутомерии, открыта новая область таутомерии — металлотропия в кетоенольных системах. Изучались особенности химического поведения квазикомплексных, ониевых и сэндвичеобразных соединений. Всесторонне изучен магнийорганический синтез. Найден универсальный метод синтеза ртутьоорганических соединений. Разработаны методы перехода между органическими производными различных элементов.

Большое научное и практическое значение приобрели работы по химии фосфора, кремния, фтора, бора, олова, свинца, ртути, железа, магния, цинка, кадмия, алюминия, мышьяка и других элементов. Возникли

научные школы, занятые исследованием химии соответствующих элементоорганических соединений. Было развито производство (в том числе крупнотоннажное) элементоорганических соединений и материалов на их основе (тетраэтилсвинец, кремнийорганические мономеры и полимеры, фосфороганические инсектоакарициды, алюминийорганические катализаторы, фтороганические фреоны и мономеры для фторполимеров, олово-, бороганические и ферроценовые продукты). Разработаны синтезы олиго- и полиоргanoалюмоксанов. Открыты необычные свойства силиатранов и разработан общий метод синтеза металлатранов IV группы. Найдены новые реакции оловоорганических соединений.

Интенсивно развивается химия ферроцена, его производных и других π -комплексов переходных металлов, находящихся, в частности, применение в качестве регуляторов горения, термо- и светостабилизаторов полимеров, красителей, компонентов гомогенно-катализитических систем, электроннообменных смол, эффективных и нетоксичных лекарственных препаратов. Впервые получены слоистые соединения графита с переходными и непереходными металлами, оказавшиеся эффективными катализаторами химических процессов. Открыто и исследовано явление фиксации азота и углекислоты на комплексах переходных металлов.

В ряду бороганических соединений открыты и изучены новые реакции и перегруппировки. Получены новые непредельные и циклические координационные соединения бора, а также уникальные каркасные структуры — бораадамантановые и борапротоадамантановые. Развиваются исследования в области карборанов — нового класса стабильных электронодефицитных полиздрических бороганических соединений, обладающих необычными свойствами. Производные карборанов являются основой для синтеза термостойких полимеров.

Основные направления в химии кремнийорганических соединений связаны с разработкой методов синтеза мономеров для получения полимеров с заданными свойствами: полисилоксанов спироциклической, спиролестничной и спиролинейной структуры, карбосилазанов, кремний-элементоорганических полимеров и др. Силиатраны и новый класс соединений — силаолефины обладают специфической биологической активностью.

Разработаны методы синтеза различных классов фосфороганических соединений. Изучены реакции соединений трехвалентного фосфора с электрофильными реагентами. Развита химия непредельных и гетероциклических нитрозамещенных фосфороганических соединений, фосфазосоединений. Исследованы стереохимия, вопросы сопряжения, таутомерия и двойственная реакционная способность фосфороганических и тиофосфороганических соединений. Созданы теоретические основы избирательности действия фосфороганических инсектоакарицидов, позволяющие вести направленный синтез избирательно действующих пестицидов, малотоксичных для теплокровных животных и не оставляющих вредных остатков во внешней среде. Среди фосфороганических соединений найдены важные физиологически активные вещества, средства борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур, дефолианты, гербициды, вещества, регулирующие рост и опыление растений, лекарственные препараты, ингибиторы окисления, экстрагенты, комплексоны, смолы, присадки к смазочным маслам, ценные мономеры.

Развита химия фтороганических соединений, имеющая большое значение для практики (получение фреонов, фторопластов, поверхностноактивных веществ, лекарственных препаратов, водо- и маслоотталкивающих пропиток, огнегасящих составов, мономеров для полимеров, стабильных в широком интервале температур). Изучены электронное

строение и реакции алифатических и ароматических полифторированных соединений. Разработаны методы синтеза фторпроизводных практически для всех классов органических соединений.

В результате изучения процессов теломеризации и сотеломеризации разработаны методы синтеза разнообразных полихлорорганических и органических веществ, часть которых имеет весьма существенное прикладное значение.

Разработаны методы получения мономеров для промышленности полимерных материалов. С этой целью углеводороды парафинового ряда и олефины, образующиеся в процессах крекинга и пиролиза нефти, подвергаются процессам окисления молекулярным кислородом, катализитическому эпоксидированию гидроперекисями и надкислотами, окислительному аммонолизу, катализитической димеризации и олигомеризации, гидрированию и изомеризации на металлоорганических комплексах и др. Созданы промышленные процессы получения из нефтяного сырья таких ценных продуктов, как синтетические волокна и каучук, поверхностно-активные вещества, жирозаменители, моющие средства, растворители, деэмульгаторы, синтетическая белковая масса, продукты лакокрасочной, фармацевтической, парфюмерной промышленности.

Биоорганическая химия. Развитие в СССР биоорганической химии привело ко многим существенным результатам. Создана химия биологически важных атипичных пептидов. Открыт метод синтеза линейных и циклических пептидов и дипептидов по реакции амино- и оксиацильного включения в пептидные системы. Открыты и изучены пептидно-белковые антибиотики — грамицидин S, актиноксантин, установлено строение ряда гликопептидов. Ведется комплексное изучение биорегуляторов белково-пептидной природы, включая гормоны, антибиотики, нейротоксины и т. д. Установлена структура некоторых гипофизарных гормонов, осуществлен полный синтез инсулина человека, разработаны технологические регламенты для промышленного производства окситоцина и ангиотензина. Исследовано более 20 новых нейротоксинов, для пяти из которых установлена аминокислотная последовательность; осуществлен полный синтез ацилированного α -бунгаротоксина.

Развернуты исследования полипептидов и белков физическими методами: ИК-спектроскопия, дисперсия оптического вращения, рентгеноструктурный анализ, в сочетании с теоретическими расчетами. Изучены строение и биологическая роль ферментов и механизм ферментативных реакций. Открыта катализитическая функция миозина в гидролизе АТФ, установлена связь между процессом дыхания и биосинтезом АТФ, открыта реакция переаминирования аминокислот.

Определена аминокислотная последовательность α -субъединиц ДНК-зависимой РНК-полимеразы и аспартатаминотрансферазы, установлена пространственная структура пепсина и ряда других ферментов. В модельных соединениях и нуклеопротеидах изучены связи аминокислот — нуклеотид. Разработаны методы установления первичной структуры олигонуклеотидов, их химического и ферментативного синтеза, сшивания в полинуклеотидные блоки, методы химической модификации нуклеотидов и нуклеиновых кислот.

В области химии углеводов большое число работ посвящено изучению деструкции и окисления целлюлозы и других полисахаридов. Исследованы структура и механизмы реакций крахмала, амилоз, гликогенов, декстранов и др. Изучены моно- и олигосахариды, соединения, моделирующие гликопептиды. Разработаны методы синтеза высших сахаров, дезоксисахаров и С-гликозидов, а также новые методы создания гликозидной связи. Разработан масс-спектрометрический метод опреде-

ления последовательности в олигосахаридах. Изучено строение ряда полисахаридов микроорганизмов и водорослей. Установлено частичное строение одного из сложнейших гликопротеинов — групповых веществ крови, а также ряд гликолипидов.

Разрабатывается химия липидов. Созданы методы синтеза ненасыщенных жирных кислот, открыты новые типы миорных компонентов липидов, установлены особенности строения лецитинов в опухолевых тканях.

Разработаны методы полного синтеза стероидов. Был осуществлен полный синтез кортикоидных гормонов на основе соласодина. Создано отечественное производство стероидных гормонов на основе холестерина, исследованы микробиологические превращения стероидов.

Развита химия антибиотиков, витаминов и коферментов, открыт антибиотик хлорамфеникол, установлено его строение и строение его производных. Разработан синтез и изучен механизм действия циклосерина. Установлена конфигурация тетрациклинов, проведен их полный синтез. Исследованы карминомицины и стрептотрицины. Создана современная промышленность антибиотиков.

Разработаны методы синтеза ряда алкалоидов — пилокарпина, аналогов куаре, эметина и др. Создана отечественная промышленность лекарственных препаратов как из числа природных веществ и их производных, так и синтетических соединений.

Нефтехимия. Проведены исследования состава и свойств нефтей, их углеводородных и гетероатомных компонентов. Установлены закономерности распределения в нефтях и конденсатах углеводородов различных групп (метилзамещенные и изопренOIDные алканы, циклоалканы с различными числом циклов и способом сочетания циклов в молекуле, полициклические углеводороды). Синтезированы и охарактеризованы многочисленные индивидуальные сульфиды (тиалканы и тиацикланы), ряд меркаптанов и тиофенов, дана характеристика сернистых, азотистых и металлсодержащих (порфирины) соединений в нефтях различных месторождений, предложены практические способы выделения и использования отдельных групп сульфидов и тиофенов.

Исследования процессов облагораживания сернистых нефтей (гидрообессеривание, комплексообразование и др.) привели к созданию новых методов повышения качества нефтепродуктов. Изучены свойства различных фракций нефти, сланцевой смолы и природного газа как сырья для микробиологической промышленности.

Исследованы кинетика, химизм и механизм пиролиза индивидуальных углеводородов и их смесей. Установлена природа основных элементарных стадий процесса. Предложены математическая модель пиролиза смесей углеводородов и интенсифицированные методы пиролиза нефтепродуктов.

Широко изучены превращения индивидуальных углеводородов, их смесей и технические реакции на алюмосиликатных катализаторах, химия и механизм этих превращений. Разработаны методы каталитического и гидрогенизационного крекинга, созданы новые эффективные катализаторы, в том числе цеолитнаполненные, промотированные редкоземельными элементами. Заложены научные основы промышленных процессов плазмохимической переработки нефтяного сырья с получением ацетилена, этилена, водорода, смесей СО и Н₂, сажи и др.

Проведены фундаментальные исследования каталитических превращений нефтяных углеводородов, приведшие к созданию высокоеффективных и селективных катализаторов для практически важных процес-

сов гидрирования, дегидрирования (бутана в дивинил, этилбензола в стирол и др.) дегидроциклизации *n*-парафинов, гидродеалкилирования алкилбензолов, алкилирования, димеризации и олигомеризации, диспропорционирования, изомеризации, соолигомеризации и др. Эти катализаторы и реакции послужили научной основой для направленных синтезов необходимых углеводородных структур, исходя из самых доступных углеводородов (этилен, пропилен, бутадиен и др.), и легли в основу процессов получения важнейших мономеров для промышленности полимерных материалов.

Широко исследовались реакции превращения нефтяных углеводородов в их функциональные производные (окисление, гидратация, карбонилирование, галогенирование, аммонолиз и др.) с целью выяснения кинетики и механизма этих реакций, нахождения новых катализаторов и реакционных путей. В итоге созданы промышленные процессы получения из нефтяного сырья полупродуктов (спирты, кислоты, сложные эфиры, нитрилы, амины, галогенуглеводороды и др.), а также ценных продуктов технического назначения, таких, как синтетические каучук и волокна, поверхностно-активные и моющие средства, пластификаторы, смазки и присадки, флотореагенты, синтетические кормовые вещества, жирозаменители.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

В начале 30-х годов выявились тенденция к становлению науки о полимерах как самостоятельной области химии, объединяющей в единое целое представления о путях и особенностях синтеза высокомолекулярных веществ, их свойствах и свойствах тел, построенных из макромолекул. Исследования и обобщения советских ученых сыграли существенную роль при формировании методологии и основных концепций нового научного направления. Первым важным практическим успехом стала разработка первого в мире эффективного метода получения бутадиенового каучука, а в дальнейшем — освоение промышленного производства этого материала.

Успешно развивались и фундаментальные исследования полимеризационных процессов: впервые установлен свободно-радикальный механизм полимеризации, инициированной органическими перекисями, сформулированы сами понятия инициирования и передачи цепи и выведены важнейшие кинетические соотношения, которые легли в основу регулирования длины макромолекул при их синтезе методами полимеризации. Открытие окислительно-восстановительного инициирования послужило фундаментом для создания промышленных процессов синтеза каучуков путем эмульсионной полимеризации.

Существенный вклад внесен в разработку современной кинетической теории радикальной полимеризации в массе и растворах, успешно разрабатывалась статистическая теория полимеризации, в первую очередь в части нахождения связи между различными возможными механизмами образования макромолекул и их молекулярно-массовыми распределениями. Разработаны способы управления радикальной полимеризацией, основанные на использовании комплексообразователей, которые могут сильно влиять на реакционную способность мономеров и радикалов и изменять тем самым селективность и скорость реакции. Впервые осуществлен синтез макромолекул на матрицах из синтетических полимеров, моделирующий матричный биосинтез. Проведены детальные исследования полимеризации в твердой фазе и в других системах, содержащих взаимно упорядоченные молекулы мономеров, обнаружены явления аномально быстрого (по сравнению с

обычными жидкофазными процессами) роста полимерных цепей при фазовых превращениях в твердых мономерах, а также при воздействии на них ударной волной или при деформации сдвига под высокими гидростатическими давлениями.

Важные результаты получены при изучении ионной и координационно-ионной полимеризации. В конце 40-х годов было впервые доказано образование «живущих» активных центров при полимеризации бутадиена, инициированной натрием; позднее были установлены важные особенности механизма подобных процессов безобрывной полимеризации. Проведены детальные исследования механизмов координационно-ионной полимеризации на комплексных металлоорганических катализаторах, в результате чего было создано крупное промышленное производство стеарорегулярных каучуков.

Открыт и исследован стереоспецифический катализ полимеризации диенов под влиянием π -аллильных комплексов переходных металлов, установлен цепной характер полимеризации циклоолефинов с раскрытием кольца и карбенный механизм реакций этого типа. Впервые синтезирован 1,4-*цис*-полиизопрен. В области ионной полимеризации гетероциклических мономеров открыт новый элементарный акт — передача цепи с разрывом, исследована полимеризация ε -капролактама.

Широкий комплекс работ выполнен в области поликонденсации. Разработаны новые пути синтеза полимеров (полирекомбинация, дегидрополиконденсация, полипереаилирование, конденсационная циклотримеризация). В результате получена целая гамма новых полимерных материалов, в том числе термостойких, имеющих важное значение для современной техники.

Крупные достижения имеются в области синтетической химии и технологий элементоорганических, в особенности кремнийорганических полимеров. Впервые получены полиорганосилоксаны. В дальнейшем разработаны фундаментальные принципы синтеза полимеров с неорганическими основными цепями, в том числе полиорганометаллосилоксанов, получены термостойкие кремнийорганические полимеры и олигомеры, которые нашли очень широкое практическое применение. Открыты поликремнийуглеводороды — новый класс кремнийорганических полимеров.

Для развития основ современной химии макромолекул существенное значение имела разработка статистической теории реакционной способности звеньев полимерной цепи с учетом эффекта соседних групп. Впервые установлены зависимости свойств привитых и блоксополимеров от их надмолекулярной структуры и от строения составляющих макромолекулярных компонентов, заложены основы структурно-химической модификации полимеров. Разработаны методы радиационно-химической модификации полимерных материалов путем прививки мономеров из газовой фазы, исследованы особенности радиационной деструкции и радиационно-химических превращений высокомолекулярных веществ. Изучены основные закономерности вулканизации каучуков и резиновых смесей, установлено влияние топохимических факторов в вулканизационных процессах на механические свойства и эксплуатационные характеристики вулканизаторов. Исследования разнообразных возможностей химической модификации целлюлозы привели к созданию ряда практически ценных материалов на основе этого важнейшего природного полимера. Успешно разрабатываются проблемы деструкции и стабилизации полимеров; показана существенная роль структурно-морфологических факторов (надмолекулярной структуры) в процессах химической деструкции.

Существенный вклад внесен в область жидкокристаллических полимеров; полимеров с системой сопряжения; фармакологически активных полимеров; полимеров медицинского назначения; полимерных систем, моделирующих различные функции биополимеров: специфический катализ, самосборку упорядоченных агрегатов из комплементарных макромолекул, избирательную проницаемость (мембранны) и др.

В области исследований физических свойств высокомолекулярных соединений основополагающую роль сыграло создание кинетической концепции их стеклования. В дальнейшем эта концепция была развита в систему представлений о трех физических состояниях аморфных полимеров, определяющих температурно-временные интервалы их переработки и рациональной эксплуатации. Исследования связи между физико-химическими свойствами полимеров и их структурой на молекулярном и надмолекулярном уровнях привели к нахождению эффективных способов структурно-физической модификации пластмасс, каучуков и волокон. Разработаны общие научные основы физико-химической (структурной) механики полимерных тел. Сформулирована и экспериментально обоснована концепция о термофлуктуационной природе разрушения полимерных материалов. Изучены и обобщены закономерности течения полимеров. Открыто явление химического течения (т. е. течения, происходящего путем механически активированного разрыва макромолекул с последующей рекомбинацией образующихся макрорадикалов); на основе этого явления разрабатываются новые приемы формования изделий (типа холодного штампования). Развиты представления о механизмах молекулярной и надмолекулярной пластификации.

Важные практические приложения получили исследования связи строения и свойств синтетических каучуков с эксплуатационными характеристиками резин на их основе, исследования в области жестких высокопрочных армированных композиционных материалов.

Для создания общей физико-химической теории растворов полимеров большое значение имело установление их термодинамической обратимости (истинности). Развиты теоретические и экспериментальные подходы к определению конформационных характеристик отдельных макромолекул в разбавленных растворах. Создана первая количественная молекулярная теория конформационного состояния полимерных цепей, а в дальнейшем современная поворотно-изомерная теория гибкости макромолекул.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Современная неорганическая химия является основой для создания необходимых для научно-технического прогресса материалов с заданными свойствами, эффективного использования природных ресурсов. Развиваются отдельные разделы неорганической химии — химия металлов и сплавов, неметаллов, силикатов, легких элементов, координационная химия, радиохимия и т. д. На основе достижений этих наук разрабатываются и внедряются в народное хозяйство современные технологические процессы, методы контроля и управления, методы охраны окружающей среды от загрязнений.

Широко развиваются фундаментальные исследования в области неорганической химии. Этому способствует проникновение в неорганическую химию методов и достижений физической, органической, аналитической химии, квантовомеханических представлений, расчетов на ЭВМ.

Координационная химия. Выполнены фундаментальные исследования в области строения и реакционной способности координационных соединений, изучены закономерности взаимного влияния лигандов. Уста-

новлено правило циклов — явление наибольшей прочности пяти- и шестичленных циклов Чугаева.

Открыты явления *транс*-влияния лигандов. Обнаружено ненаправленное влияние лигандов. На примере соединений урана открыта закономерность взаимного замещения лигандов в координационных соединениях, перераспределения лигандов и дисмутации смешанных соединений.

Синтезировано большое число новых координационных соединений благородных и редких металлов, урана и трансурановых элементов редкоземельных элементов, актинидов с многочисленными лигандами разных классов. Изучены их состав, строение, стереохимия. Развита квантовохимическая теория связи в координационных соединениях. Разработаны методы экстракции и аффинажа ценных элементов на основе образования и свойств их комплексных соединений.

Координационные соединения применяются при получении катализически активных материалов, металлов высокой степени чистоты, материалов для квантовой электроники, для микроэлектроники и других областей новой техники.

Комплексообразование было положено в основу многих аналитических методов. Новой областью применения координационной химии стали науки о Земле (геохимия, минералогия, петрография). На основе координационно-химических представлений проведены исследования механизмов рудообразования цветных и редких металлов и минералов. Доказано, что перенос большинства металлов в природных водах осуществляется в форме координационных соединений. Созданы представления о механизмах переноса и формирования месторождений урана, олова и др. Разработаны и используются различные методы подземного «выщелачивания» руд некоторых редких и цветных металлов.

Координационная химия нашла широкое применение в исследовании биологических процессов — фотосинтеза, дыхания, переноса через мембранны. Определен важный вклад координационных связей в строение нуклеиновых кислот и белков. Открыто явление комплексохимической фиксации азота воздуха.

Развита новая область — биокоординационная химия, изучены свойства биологически активных комплексных соединений, созданы новые лекарственные препараты.

Синтезированы многочисленные фосфорорганические соединения, оказавшиеся прочно координируемыми лигандами для редких, цветных, благородных и радиоактивных металлов, использующиеся в качестве эффективных экстрагентов.

Координационные соединения нашли применение в качестве катализаторов в химической и нефтехимической промышленности.

Радиохимия и химия радиоактивных элементов. Решены задачи выделения, концентрирования, очистки радиоактивных элементов.

Изучено распределение радиоактивных микрокомпонентов между жидкой и твердой фазами при сокристаллизации. Сформулирован закон изоморфного соосаждения радиоэлементов. Найден аналогичный закон распределения между газом и твердой фазой. Исследовано распределение радиоактивных веществ между двумя жидкими фазами.

Выявлены общие закономерности растворимости актинидов и осколочных элементов, найдены и внедрены в аналитическую практику новые методы выделения и определения тория, церия, циркония и др. Разработан групповой метод хроматографического разделения продуктов деления на катионообменных смолах. Разработаны методы и режимы экстракции для выделения отдельных радиоэлементов из урановых блоков.

ков, получения и рафинирования урана и других элементов из концентратов и промышленных отходов, разделения редкоземельных металлов, отделения актинидов от лантанидов и т. д. Исследовано поведение трансплутониевых и осколочных элементов в водно-органических средах и закономерности экстракции трансплутониевых элементов различными синергентными смесями. Изучена кинетика экстракции, развиты теоретические представления в этой области, экспериментально исследована скорость экстракции в ряде систем и найденные закономерности применены к решению практических задач. Выведено математическое уравнение, описывающее скорость экстракции трансурановых элементов и других металлов различными экстрагентами в различных режимах и условиях. Разработаны и внедрены новые высокоэффективные экстракционные технологические процессы получения всех индивидуальных редкоземельных элементов высокой степени чистоты.

Установлены основные закономерности сорбции радиоизотопов. Создана количественная теория адсорбции на полярных кристаллах. Разработаны методы хроматографии (ионообменной, комплексообразовательной, распределительной и бумажной).

Для анализа урана, тория, радия, смесей лантанидов, актинидов и др. используются результаты, полученные в химии комплексных соединений. Созданы методы контроля производства ядерных материалов. Предложены новые реакции с органическими реактивами для спектрофотометрического определения актиния, плутония, америция, кюрия. Составлены программы, учитывающие одновременно многие параметры (период полураспада, время облучения и охлаждения, эталон и др.). Установлены законы физико-химического поведения веществ в условиях крайнего разбавления. Советским ученым принадлежит важный вклад в предсказание, изучение и синтез новых трансурановых элементов.

Изучены свойства трансурановых элементов и их соединений. Синтезированы их соединения, в том числе соединения актинидов в состоянии экстремальной валентности.

Разработаны методики установления химической природы новых элементов. Начаты работы по синтезу и исследованию летучих элементоорганических соединений трансплутониевых элементов. Синтезировано первое из этих соединений — фталоцианин америция, исследованы его устойчивость и растворимость.

Предложены безводородные методы получения технеция-99, методика и регламент получения технеция-95, способ получения прометия-147, методы фиксации изотопов на кремнеземных пористых волокнах для изготовления источников излучения.

Создана химия радиоактивных изотопов инертных газов, решаются вопросы их улавливания и хранения.

Разработан метод радиоактивных индикаторов, широко применимый для исследования технически важных материалов и процессов.

Создан радиоактивационный анализ, обладающий высокой специфичностью и позволяющий определять следовые количества примесей в материалах для реакторо- и ракетостроения, для полупроводниковой техники, в метеоритах и др. Завершен цикл работ по радиохимическому анализу содержания космогенных изотопов ^{26}Al и ^{22}Na в лунном реголите.

Радиохимический анализ нашел широкое применение в геохимии. Получены новые данные по радиоактивности мирового океана, формам нахождения различных радиоэлементов и их распределению между поверхностными водами, глубинными водами и биомассой. Уделено большое внимание вопросу о загрязнении окружающей среды радиоактив-

ными материалами, о захоронении отходов, оценке радиоактивности вблизи атомных установок и дозиметрическому контролю, проблеме действия малых доз радиации на живые организмы.

Тонкий неорганический синтез. Получил широкое развитие синтез соединений легких элементов, так называемых энергоемких соединений. Разработаны методы синтезов в низкотемпературной плазме при фотохимическом и лазерном воздействии, импульсном и статическом давлении. Предложено большое число апротонных растворителей.

Синтезированы высшие кислородные соединения легких элементов — перхлораты, окислы хлора и азота, перекиси, надперекиси и озониды щелочных металлов; простые комплексные гидриды легких металлов — бора, бериллия, алюминия, лития, натрия; фториды неметаллов — азота, кислорода, хлора и других галогенов, и фтор-катионы на основе этих соединений.

Проведены синтезы соединений инертных газов. Высокие окислительные потенциалы этих соединений определяют их практическое использование в качестве реагентов в химической и медицинской практике, в геологии для вскрытия минералов, в атомной энергетике для улавливания радиоактивных изотопов ксенона и радона.

Химия металлов и сплавов. Создана современная технология производства металлов и сплавов — стали и чугуна, легких сплавов на основе алюминия и магния, легирующих компонентов сталей и сплавов: меди, цинка, свинца, кадмия, олова и сурьмы — для электротехники; вольфрама, ванадия — в твердых сплавах для режущих инструментов, драгоценных металлов и т. д. с использованием плазмы, вакуума, квантовых генераторов. Разработаны способы плазменной очистки металлов от примесей. Изучены особенности физико-химического взаимодействия в сплавах, свойства твердых растворов. Разработана теория и проведены исследования рентгеновских спектров, сделаны расчеты электронной структуры неорганических кристаллов.

Химия силикатов. Разработаны научные основы производства цемента. Изучены процессы образования и превращений цементного клинкера, гидратации и твердения цемента, связи строения состава со свойствами цемента. Изучена кинетика основных процессов технологии цементов методом их моделирования, развита количественная теория клинкеробразования и схватывания цементов.

Разработана технология производства специальных цементов: высокопрочного, особо быстротвердеющего, гидрофобного, пластифицированного, барийсодержащего, расширяющегося и других. Разработаны методы расчетов колебаний кристаллов сложного строения и данных ИК-спектров силикатов и их кремнийорганических аналогов, установлена взаимосвязь между их структурными и динамическими характеристиками.

Изучены химия стекла, процессы высокотемпературной вязкости и твердения стекломассы, создана теория стеклообразного состояния. Разработана новая технология листового стекла, стеклоэмалевых жаростойких покрытий.

Новые неорганические материалы. Большое внимание уделялось решению задач комплексной переработки минерального сырья, получения новых неорганических веществ, создания материалов с заданными свойствами. Разрабатываются методы синтеза новых неорганических материалов, изучается их строение, устанавливаются закономерности связи структуры со свойствами, решаются проблемы повышения качества известных материалов.

Развита химия твердого тела, разработана общая теория направленного синтеза твердых соединений с целью создания эффективных материалов для новой техники. Изучена структура неорганических соединений, особенности механизма реакций в твердой фазе. Развита химия полупроводниковых материалов. Решены задачи глубокой очистки материалов для полупроводников, разработана технология их получения. Предложен ряд критериев, позволяющих предсказать наличие полупроводниковых свойств. Синтезируются новые соединения, обладающие этими свойствами.

Создано новое направление — химия халькогенидных стеклообразующих соединений; эти стекла уже находят применение в области ксерографии, бессеребряной фотографии, ИК-оптике, ячейке памяти, оптоэлектронике.

На основе халькогенпроизводных хрома, сочетающих магнитные, электрические и оптические свойства, созданы приборы принципиально нового типа, прежде всего устройства магнитной памяти. Разработаны методы синтеза магнитных полупроводников и выращивания крупных и совершенных монокристаллов. Развита теория легирования полупроводников. Разработаны методы анализа их состава.

Проведены исследования свойств окисных материалов, механизма их электропроводности. На их основе созданы новые материалы для электродов и МГД-генераторов.

Получены неорганические соединения, перспективные для электровакуумной промышленности.

Важные результаты получены в химии материалов для квантовых генераторов и парамагнитных усилителей. Разработаны специальные методы выращивания кристаллов, создания кристаллов с равномерно распределенными примесями, налажено производство необходимых соединений. Проводятся исследования по поиску новых материалов для квантовой электроники, в частности, по созданию хемолазеров, лазеров на основе жидких и стеклообразных сред.

Изучается химия и свойства тугоплавких, жаростойких и жаропрочных материалов. С помощью метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) получено большое число соединений разных классов, обладающих термостойкостью, высокой твердостью, хемостойкостью и т. д. Обнаружена возможность осуществления процессов СВС в системах металл — водород и впервые синтезирован ряд гидридов переходных металлов.

Выполнен комплекс исследований по химии азотпроизводных гидридов бора, клатратных соединений, в частности клатратов графита с энергоемкими фторокислителями, кислородсодержащих соединений вольфрама и молибдена, комплексных соединений с окислителями и восстановителями внутри одной молекулы, новых типов твердых растворов и др. Установлены основные закономерности химического строения и свойств внутри изученных классов для целенаправленного синтеза новых соединений с заданными свойствами.

Разработаны методы получения бездислокационных тугоплавких нитевидных монокристаллов со свойствами повышенной прочности и жаростойкости.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Всестороннее развитие получила в СССР аналитическая химия — наука о способах идентификации химических соединений, принципах и методах определения химического состава веществ и их химической струк-

туры. Общая тенденция развития советской аналитической химии заключается в возрастании роли инструментальных методов анализа.

Выполнены широкие фундаментальные исследования в различных областях аналитической химии. Изучены механизмы многочисленных аналитических реакций, ионные равновесия, процессы комплексообразования в аналитических системах, создана теория разделения и концентрирования веществ, особенно экстракции, соосаждения и хроматографии. Развит микро- и ультрамикроанализ.

Созданы методы аналитического определения отдельных элементов, неорганических и органических соединений. Большой вклад внесен в развитие аналитической химии редких, рассеянных и платиновых металлов.

Создано большое число новых высокочувствительных аналитических методов, в том числе рентгеноспектральный микроанализ, капельный анализ, микрокристаллоскопия, тонкослойная хроматография. Разработаны кинетические методы.

Развиты электрохимические методы — потенциометрия, полярография и амперометрия, кулонометрия, кондуктометрия, электрофорез, электролиз. Широко развиваются и используются спектроскопические методы анализа — эмиссионный, атомно-абсорбционный, люминесцентный. Разработаны многочисленные фотометрические методы с применением органических реагентов и комплексных соединений.

Ведущее положение занимают работы по теории действия и использования органических реагентов. Созданы методики аналитического использования неводных растворов.

Большой вклад внесен в изучение отечественного минерального сырья, разработаны и усовершенствованы методы анализа руд и минералов. Созданы методы определения ценных металлов и рассеянных элементов.

Разработаны методы контроля, в том числе автоматического, за ходом технологических процессов в различных отраслях промышленности, прежде всего в основной химической, в металлургии*черных, цветных и редких металлов, электронике, фармацевтической промышленности. Для проведения экспрессных анализов в металлургической промышленности созданы недеструктивные способы с применением эмиссионного спектрального и рентгенофлуоресцентного анализа, с использованием квантометров. Физические методы, особенно атомно-абсорбционная спектроскопия, предложены для определения микропримесей в сталях и сплавах. Фазовый анализ используется для изучения структуры сталей. Для целей нефтехимии разработан хроматографический анализ.

Развита промышленность особо чистых веществ. Решены задачи создания специальных методов контроля за чистотой веществ и материалов.

С началом изучения космоса для анализа весьма малых количеств материалов — грунта, атмосферы, пород Луны и других планет, созданы специальные методики с применением рентгеновских методов, месбауэровской и эмиссионной спектроскопии, радиоактивационного анализа.

Аналитическая химия нашла применение в тех областях науки и народного хозяйства, которые имеют дело с объектами растительного и животного происхождения. Разработаны методы детального анализа почв. Развита аналитическая химия пестицидов. Разработан метод определения белка в биологических объектах. Внедрены высокоеффективные меры контроля за состоянием воздуха и воды, позволяющие обнаружить малейшие концентрации вредных примесей. Предложен метод одновременного спектрального определения до 14 элементов в атмосфере.

ной пыли промышленных городов с чувствительностью $2 \cdot 10^{-7}$ — $1 \cdot 10^{-6}$ г. Организована служба анализа пресных поверхностных вод, сточных вод предприятий и коммунальных служб, подземных и морских вод. В природных пресных водах СССР нормируется свыше 500 компонентов.

Начата широкая математизация аналитической химии, внедрена статистическая обработка результатов, теория информации применяется при разработке метрологических основ химического анализа, разрабатываются принципы планирования экспериментов, внедряются расчеты с помощью ЭВМ, создаются гибридные устройства «анализатор — ЭВМ». Такие устройства внедряются в аналитических лабораториях черной металлургии.

В связи с перестройкой и интенсификацией черной металлургии возросли требования к экспрессности анализа. В настоящее время плавка стали в кислородно-конверторном производстве длится 15—25 минут, и для ее регулирования необходима информация по ходу процесса о содержании углерода, серы, фосфора и прочих элементов в расплаве. Решение этой задачи потребовало широкой математизации и автоматизации анализа.

Создано большое число современных аналитических приборов; среди них — газовые хроматографы, полярографы, спектрофотометры, масс-спектрометры и другие.

* * *

В силу очевидных обстоятельств этот очерк носит сугубо фрагментарный характер. Несомненно и наличие в нем некоторых неравномерностей и пробелов. Не было также возможности называть имена наших ученых-химиков, которым мы обязаны высокому уровню химической науки в СССР.

Однако даже простой перечень разрабатывавшихся проблем, созданных теорий и методов, сделанных открытий, полученных результатов отчетливо свидетельствует о гигантском вкладе советских химиков в мировую науку.

Академик Н. М. Эмануэль