

Это требует, однако, помимо прочего, чтобы широкие круги научных работников, все более остро ощущающих свою ответственность перед обществом, совместно обсудили грозящие опасности и совместно нашли способ защиты от этих опасностей, как предложил Генеральный секретарь ЦК КПСС, Председатель Президиума Верховного Совета СССР Л. И. Брежнев на XXVI съезде КПСС. Чтобы они совместно с миллионами людей, существованию которых угрожают новые поползновения военно-промышленного комплекса, выступили в защиту мира и жизни миллионов, которая является одновременно и защитой науки. Недавнее софийское воззвание президентов академий наук социалистических стран доказывает, что ученые этих стран готовы до конца выполнить свой долг перед человечеством.

Литература

1. *Handler Ph.* Public doubts about science.— *Science*, 1980, v. 1093, № 4448.
2. Little agreement now exists about values related to science and technology. *Science and Technology. Promises and dangers in the eighties.*— President's commission for a national agenda for the eighties. Washington D. C., 1980.
3. *Salomon J.-J.* Crisis of science, crisis of society.— *Science and public policy*, 1977, № 5.
4. *Brooks H.* Can science be redirected? — *Social assessment of science*. Bilefeld, Maj, 1978.
5. *Wiener N.* I am a mathematician. The later life of a prodigy. The M. J. T. Press, Cambridge, Mass., 1956.
6. *Technology and Culture* (Chicago), 1971, № 1.
7. Социализм и наука (Под ред. Микулинского С. Р. и Рихты Р.) М.: Наука, 1981.
8. *Technological forecasting and social change*, 1972, № 3.
9. *Peccei A.* The human quality. Oxford, 1977.
10. *The research system*, v. 3, OECD. Paris, 1974.
11. Resources devoted to military research and development (SJPRJ). Uppsala, 1972.
12. *Freeman C.* Economics of research and development.— *Science, technology and society. A gross-disciplinary perspective*, ed. 1. Spiegel-Rösing and D. de Solla Price. L., 1977.
13. *King A.* (ed.). The state of the planet. Oxford, 1978.
14. *Jouvenel B. de.*— *Forecasting and the social sciences*, ed. Young M. L., 1968.
15. *Der Spiegel*, 1981, № 38, 14.IX.
16. *Федосеев П. Н.*— The social implications of the scientific and technological revolution, UNESCO. Paris, 1981.
17. *Микулинский С. Р.* Современное состояние и теоретические проблемы истории естествознания как науки.— *Вопросы философии*, 1976, № 6.

IN DEFENCE OF SCIENCE

R. RICHTA (Czechoslovakia)

Our time is characterized by the unprecedented decline of belief in science in the capitalist countries. The main reasons of this fact are submission of science to the interests of capital, militarism and preparation of the war, the use of capital militarism and preparation of the war, the use of science and technology as a weapon of monopolies supremacy. The tragic development of science might be still prevented. For achieving that the joint efforts of the scientists, who realize themselves responsible for the mankind, are needed.

Общие проблемы развития науки и техники

СТАНОВЛЕНИЕ И РАЗВИТИЕ НЕКОТОРЫХ РАЗДЕЛОВ ФТОРОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Р. Г. КОСТЯНОВСКИЙ

Фторорганическая химия сама создала свой предмет исследования — не встречающиеся в природе фторуглероды, составляющие новый мир веществ наряду с прежним, углеводородным. Объем промышленного производства некоторых фторорганических соединений превзошел самые смелые ожидания. Так, только фреонов в 1974 г. изготовлено 804 000 т [1]. Фторсодержащие материалы удовлетворили жесткие требования атомной промышленности, космической, ракетной и вычислительной техники. Огромное значение приобрели фторопласты, содержащие до 70 вес. % фтора. Фторкаучуки с низкими температурами стеклования позволили осуществить работы в космосе. Эти материалы широко применяются в химическом машиностроении для антикоррозионных покрытий, которые по устойчивости не уступают благородным металлам. Фторированные смазочные масла, «вечные смазки», увеличивают ресурс трущихся деталей машин, повышают скорострельность оружия и существенно снижают трение при перекачке топлива. Фреонами снабжена вся мировая холодильная техника, они служат для распыления красителей, сельскохозяйственных и косметических средств, а также для пожаротушения. Новые фторорганические поверхностно-активные вещества (ПАВ) используются в композициях типа «легкая вода» для эффективного тушения пожаров на нефтепромыслах, хранилищах, танкерах, аэродромах и т. п. Ничтожные добавки таких ПАВ в бензин на 30—40% замедляют его испарение, из аппретированных ими тканей создается нефте- и водоотталкивающая спецодежда для нефтяной и химической промышленности. В сельском хозяйстве это мощные, специфически действующие гербициды для борьбы с сорняками и эффективные, прочные пленки для парников. Диапазон физиологической активности фторсодержащих соединений — от сверхмощных отравляющих веществ (зарин, зоман, V-газы) до совершенно инертных фторуглеродов, которые незаменимы в качестве материалов для хирургических протезов (искусственные сосуды, сердечные клапаны и др.). На основе фторорганических соединений созданы всевозможные лекарственные препараты. В частности, новые средства для общего наркоза (например, фторотан CF_3CHBrCl , после применения которого человек просыпается, как после нормального сна), стимуляторы и депрессанты для лечения шизофрении, противовоспалительные средства — фторстероиды (синалар и его аналоги), противоопухолевые препараты (фторафур и др.). Применение перфторированных органических соединений для создания кровезаменителей позволило полностью снять проблему группового подбора при потере крови. Это далеко не все. Фторсодержащие соединения проникли во все сферы человеческой деятельности, они создали небывалые возможности, породили новые проблемы [2] и буквально являются материальной основой технического прогресса.

Современное состояние фторорганической химии во многом определяется работами школы акад. И. Л. Кнунянца и других советских ученых. В начале 40-х годов И. Л. Кнунянц пришел в химию фтора с намерением преобразовать углеводородный мир органической химии. Он рассуждал так. Замена водородов на диаметрально противоположные по свойствам атомы фтора должна привести к реализации совершенно новых структур с необычными свойствами. Фторуглеродная связь значительно прочнее, чем водородуглеродная, и в этом залог термической стабильности фторуглеродов. Исключительно благоприятное соотношение между размером атома фтора и длиной углерод-углеродной связи является гарантией надежного прикрытия углеродного скелета от внешних воздействий. Фторуглероды защищены от губительной для углеводородных материалов окислительной и фотодеструкции, так как в природе нет химического окислителя, более сильного, чем фтор. По этой же причине фтор не встречается в свободном виде¹, тогда как его восстановленная форма — фторид-анион F^- — чрезвычайно распространена в земной коре (0,1%), и, таким образом, сырьевая база фторорганической химии практически неисчерпаема. Распространенность его даже больше, чем, например, хлора. Кроме того, фторуглеродным материалам не грозит биологическая порча, так как на Земле не найдены усваивающие их организмы.

К 40-м годам было известно уже довольно много фторорганических соединений. Первый отечественный обзор в этой области включает 117 ссылок [3]. Однако химия этих в то время экзотических веществ была практически пуста, ее надо было создавать.

История

Становление химии фтора подготовлено самоотверженными усилиями выдающихся естествоиспытателей разных времен и народов. В XV в. в трактате алхимика Базилиуса Валентинуса впервые упоминается минеральное соединение фтора CaF_2 — плавиковый шпат, или флюорит (от лат. «текучий»). Основоположник прикладной химии Г. Агрикола описал его применение в качестве флюса при выплавке металлов («Диалог о металлах». Базель, 1529 г.). Нюрнбергский художник Шванхард в 1670 г. открыл травление стекла смесью плавикового шпата с серной кислотой, а сто лет спустя перегонкой этой смеси великий шведский химик К. Шееле получил плавиковую кислоту HF (1771 г.). Потребовалось еще более ста лет, чтобы выделить из нее новый элемент — фтор (от греч. «разрушающий»). Бесчисленные опыты Ампера, Дэви и Фарадея, Гей-Люссака и Тенара, Фреми и многих других заканчивались взрывами и отравлениями. И только 26 июня 1886 г. 33-летний А. Муассан электролизом безводного HF в присутствии KF в платиновом электролизере с иридиево-платиновыми электродами при -23° получил на аноде чрезвычайно активный светло-желтый газ — фтор. Фтор бурно реагирует с большинством веществ и даже в твердом виде с жидким водородом при -253° . Обнаружена также его реакция с инертными газами. В струе фтора бледно-фиолетовым пламенем горит вода, продуктом этого необычного горения является кислород. Разложение воды под действием фтора предсказал Д. И. Менделеев еще в 1869 г. в первом издании «Основ химии» [4, с. 341]. Интересно, что первые фторорганические соединения получены задолго до выделения фтора. В 1835 г. Ж. Дюма и Е. Пелиго в дополнении к работе «Древесный спирт и его эфирные производные» описали синтез фтористого метила нагреванием диметилсульфата с фтористым калием и пришли к выводу об аналогии

¹ Незначительные количества фтора обнаружены в виде включений в кристаллы плавикового шпата, где он образуется под действием ионизирующих излучений.

хлористоводородной и фтористоводородной кислот [5]. В 1862 г. А. Бородин нагреванием хлористого бензоила с бифторидом калия получил бензоил фтористый — первое фторорганическое соединение, содержащее атом фтора в функциональной группе [6, с. 60—62]. В 1890 г. А. Муассану удалось получить первый и простейший фторуглерод — тетрафторметан — прямым фторированием сажи, а также нагреванием четыреххлористого углерода с фторидом серебра при 300° [7]. Он синтезировал множество неорганических фторидов и в 1900 г. опубликовал первую в мире монографию по фтору и его соединениям. За выделение и изучение фтора А. Муассан удостоен Нобелевской премии по химии (1906 г.). В 1892—1893 гг. бельгийский химик Ф. Свартс разработал общий метод введения фтора в органические соединения реакциями обмена галогенов (Cl, Br или I) на фтор под действием фторида сурьмы SbF_3 или HF в присутствии SbCl_5 . Полученные им простые фторхлоруглероды в 1930 г. нашли применение в качестве нетоксичных и негорючих инертных хладагентов — фреонов (CCl_3F — фреон-11 и CCl_2F_2 — фреон-12).

В 1931 г. О. Руфф нашел способ каталитического фторирования фтором в присутствии CoF_3 , который в дальнейшем развит В. Миллером и Л. Бигеллоу (1937—1940 гг.). Принципиальное значение имело сообщение А. Несмеянова и Э. Кан (1934 г.) о синтезе формилфторида. Это первый пример фторорганической структуры, которая в обычной органической химии неустойчива или вовсе не реализуется. Формилхлорид, например, существует только в виде комплексов с AlCl_3 . Подобно этому ацетокусная кислота и ее хлорангидрид в свободном виде неизвестны, тогда как при расщеплении дикетена под действием HF получается устойчивый ацетоацетилфторид (Г. Ола, 1960 г.).

Г. Балъц и Г. Шиман открыли общий метод введения фтора в ароматическое ядро термическим разложением борфторидов арилдиазония (1927 г.), а первый ароматический фторуглерод, гексафторбензол, получила Ю. Дезиран пиролизом трибромфторметана (1936 г.).

В 1938 г. Р. Планкетт открыл полимеризацию тетрафторэтилена. Утром 6 апреля молодой сотрудник фирмы Дюпон с удивлением обнаружил, что из баллона с тетрафторэтиленом (TFE , температура кипения — 76°) не идет газ. Тогда он осторожно свернул вентиль и извлек из баллона несколько граммов белого порошка полимера — первого тефлона.

В 40-е годы стало ясно, что именно фторуглероды способны удовлетворять запросы зарождающейся тогда атомной техники. Гексафторид урана UF_6 оказался единственным летучим соединением этого элемента (температура кипения 56°), позволившим осуществить диффузионное разделение его изотопов, а синтезированный Джоозефом Саймонсом перфторгептан (испытан под шифром «вещество Джо») оказался единственным соединением, устойчивым к действию и фтора и UF_6 . Таким образом, имелись все необходимые материалы — и жидкий перфторгептан, и твердый полимерный фторуглерод — тефлон. Американские химики разработали промышленные методы фторирования органических соединений — прямого, каталитического, а также электрохимического в безводном HF (Д. Саймонс). Все это решило химико-технологические проблемы Манхеттенского проекта создания атомной бомбы в США [8]. Публикации указанных химических работ начались лишь с 1946 г. В нашей стране химия фтора развивалась своим, независимым путем.

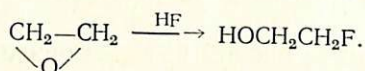
Формирование школы И. Л. Кнунянца

В химию фтора И. Л. Кнунянц пришел уже зрелым ученым. За плечами была школа проф. А. Е. Чичибабина и фундаментальные исследования пиридина, полисопряженных карбоцианиновых красителей с открытой цепью, сера-, фосфорорганических и природных соединений.

В 30-е годы он блестяще осуществил синтез 1,4-диаминопентановой цепочки антималярийных препаратов через α -ацетобутиролактон («лактон Кнунянца») и γ -ацетопропиловый спирт, которые поныне являются важными полупродуктами фармацевтической промышленности. В начале войны им созданы эффективные антидоты — средства защиты от поражающего действия отравляющих веществ.

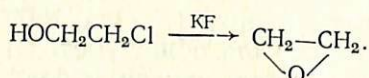
Он впервые провел полимеризацию капролактама и выяснил механизм образования широко известного полимера капрона, решил проблему замечательной реакции гидродимеризации акрилонитрила и создал основу самого прогрессивного современного производства нейлона. Эти исследования, имеющие большое народнохозяйственное значение, отмечены государственными премиями в 1943 и 1950 гг.

В первой же работе по химии фтора [3] И. Л. Кнунянц и О. В. Кильдишева нашли новый метод введения фтора в органические соединения реакцией раскрытия α -окисей под действием HF с образованием фторгидринов [3, 9]:

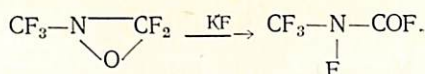


Эта реакция обеспечила получение различных классов фторорганических соединений и сейчас широко используется в синтезе фторстероидов, например широко известного синалара.

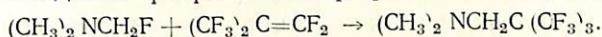
При попытке выхода к фторгидринам из хлоргидринов обменом атома хлора на фтор под действием фтористого калия И. Л. Кнунянц обнаружил количественное превращение этиленхлоргидрина в окись этилена:



Сразу был понят смысл этого удивительного превращения: «Щелочные свойства KF настолько сильны, что с его помощью представляется возможным отщепление HCl из галоидных соединений с образованием олефинов. Так, борнилхлорид при нагревании с безводным KF образует камфен с почти количественным выходом» [9]. Это наблюдение имело принципиальное значение для понимания особенностей химического поведения фтора. Оно позволило по-новому посмотреть на всю предысторию химии фтора, включая первые реакции Ж. Дюма и А. Бородина и известную еще И. Берцелиусу способность KF к образованию бифторида под действием HF. Это было знание, полученное в явном виде, поэтому оно сразу стало всеобщим достоянием. Уже через полгода А. Н. Несмеянов с сотрудниками показали эффективность «новой щелочи» в реакциях декарбоксилирования и декарбонилирования [10]. Позднее И. Л. Кнунянц и И. Н. Рожков показали, что в безводной среде (в апротонных растворителях) HF — слабая кислота, а ионные фториды — настолько мощные основания, что по силе действия на вещества с отрывом протона сравнимы с магнием- и даже литийорганическими соединениями. Типичный щелочной индикатор фенолфталеин под действием KF в апротонных растворителях дает интенсивное красно-фиолетовое окрашивание. И даже с флуореном в ацетонитриле фториды, подобно гидриду натрия, генерируют оранжево-красный анион [11]. Эти наблюдения открыли широчайшие возможности для осуществления новых химических превращений. Обнаружение щелочных свойств у, казалось бы, нейтральной соли KF и высокой нуклеофильности у фторид-иона F⁻ И. Л. Кнунянц считает одной из самых дорогих своих находок. «Фторид-ион как основание в органическом синтезе» [12] применяется теперь во всех областях лабораторной и промышленной химии, вплоть до нуклеофильного N-фторирования [13]:

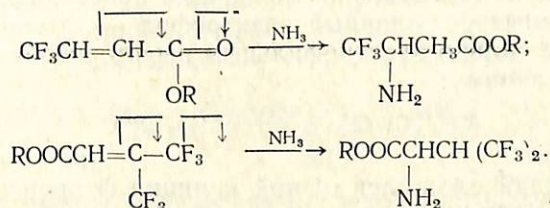


Этой реакцией нуклеофильного замещения при атоме азота Д. Де Марто удивил химический конгресс на Гавайских островах в 1979 г. Основная проблема подобных синтезов состоит в генерировании достаточно высокой концентрации негидратированного фторид-аниона в растворе. Дело в том, что фториды хорошо растворимых тетраалкиламмониевых ионов по мере дегидратации теряют устойчивость, а неорганические фториды слабо растворимы и поэтому требуют применения краун-эфиров. В связи с этим особое внимание привлекают только что опубликованные работы И. Л. Кнунянца с сотрудниками [14]. Он усмотрел прекрасный источник негидратированного высоконуклеофильного фторид-иона в α -фторалкиламинах, содержащих ковалентно связанный атом фтора и хорошо растворимых в органических растворителях. Существенная деталь — в них наблюдается обратимая диссоциация связи C—F, что и обеспечивает генерирование фторид-аниона. Эти соединения синтезированы давно [15], о них знали все, но так, как думал о них И. Л. Кнунянец, не думал никто. α -Фторалкиламины превратились в эффективные реагенты для введения фтора в электрофильные соединения [14]:

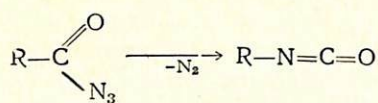


В центре внимания И. Л. Кнунянца — реакционная способность фторолефинов и других соединений с кратными связями. Именно здесь в наибольшей мере проявилось своеобразие фторуглеродов по сравнению с углеводородами. Оказалось, что фторолефины не склонны к характернейшим для обычных олефинов электрофильным реакциям и, наоборот, крайне активны по отношению к нуклеофилам, что совершенно несвойственно водородным аналогам. Наиболее ярко эта особенность проявилась в многочисленных реакциях полностью фторированного олефина — перфторизобутилена. Наряду с присоединением нуклеофилов и аллильным замещением обнаружилось неожиданно легкое винильное моно- и дизамещение вопреки правилу: галоид при двойной связи неподвижен. И. Л. Кнунянец сполна объяснил эти и многие другие факты сопряжением с участием связей C—F. Конкурирующее с обычными типами электронного перераспределения сопряжение со связями C—F наглядно продемонстрировано направлением нуклеофильного присоединения по кратной связи.

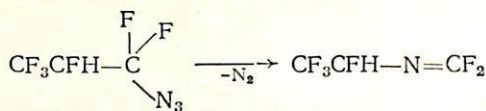
В приведенных примерах обращение порядка присоединения аммиака показывает, что сопряжение с участием двух групп CF_3 «пересиливает» эффект классической сопрягающейся группы COOR:



Движущая сила многочисленных открытий И. Л. Кнунянцем перегруппировок фторорганических соединений — образование более совершенной системы сопряжения с участием связей C—F. Логическим следствием новой концепции сопряжения было представление об аналогии групп CO и CF_2 . Оно привело к открытию перегруппировки α, α -дифторалкилазидов в карбиламинфториды (перегруппировка Кнунянца), в которой в отличие от классической перегруппировки Курциуса исходные азиды содержат группы CF_2 вместо CO.



Перегруппировка Курциуса



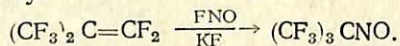
Перегруппировка Кнунянца

Так вызревала теория фторорганических соединений, которая явилась мощным стимулом развития новой химии в нашей стране.

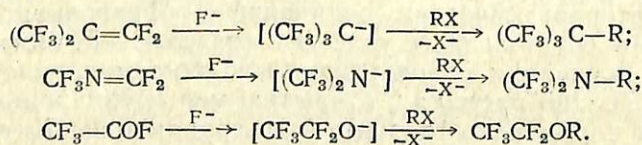
Первое теоретическое обобщение И. Л. Кнунянца по фторорганической химии получило широкое международное признание на симпозиуме, посвященном 100-летию теории химического строения А. М. Бутлерова (Ленинград, 1961 г.), который был знаменательным во многих отношениях. Здесь Дж. Робертс известил о недавнем «восходе на горизонте органической химии солнца ядерного магнитного резонанса». Е. Шмитц доложил о первом синтезе циклодиазометана, В. Деринг обнаружил органические соединения с флуктуирующими связями и предсказал существование удивительной сферической молекулы бульвалена. Через несколько лет это предсказание блестяще подтвердилось. На симпозиуме выступали будущие нобелевские лауреаты Г. Виттиг и Р. Вудворд. В Таврическом дворце состоялась первая встреча И. Л. Кнунянца и Р. Вудворда. 13 декабря 1961 г. И. Л. Кнунянц сообщил о сопряжении во фторолефинах «таких типов связей, взаимодействия которых ранее не подозревали... в перфторолефинах реализуются все возможные направления реакций, диктуемые сопряжением связей... сопряжение С—F-связей с π-связями оказывается решающим... в целом ряде процессов...» [16]. Через день Р. Вудворд доложил о сопряжении связей в природных пигментах, проявляющих ароматические свойства при наличии 18 π-электронов: «...нам удалось в самых мягких условиях провести реакции электрофильного замещения у хлоринов. Ранее такие реакции не наблюдались, да и поиски подобных реакций не велись, хотя химия хлоринов довольно широко изучена. Причиной была предвзятость мнения исследователей» [17].

Два выдающихся ученых думали так, как не думал никто об очень разных, но близких по сути вещах. Последняя встреча И. Л. Кнунянца с Р. Вудвордом состоялась 26 сентября 1978 г., когда они сопредседательствовали на заседании международного симпозиума «Перспективы биоорганической химии и молекулярной биологии» в актовом зале МГУ. 8 июля 1979 г. Р. Вудворда не стало, он оставил свои бесценные труды и вызов химикам: «Я почти не сомневаюсь, что можно создать в лабораторных условиях нечто с характерными признаками жизни».

В потоке новых сведений, добытых в лаборатории И. Л. Кнунянца, накапливались случаи обращения механизма присоединения к перфторолефинам. Например, типичный электрофил — фтористый нитрозил легко реагирует с сильно электрофильным перфторизобутиленом по нуклеофильному механизму:

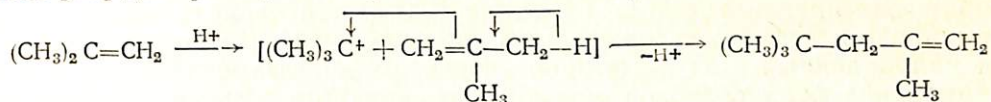


Из этих наблюдений сложился общий принцип фторорганического синтеза через промежуточно генерируемые перфторкарбанионы, азанионы и О-анионы:

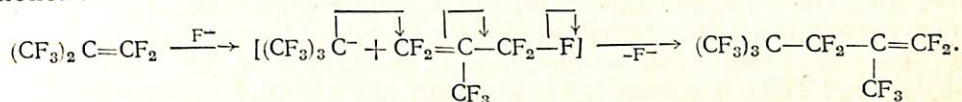


Обрисовалась картина поистине антимира фторолефинов по отношению к миру олефинов обычных. При этом фторид-анион можно рассматри-

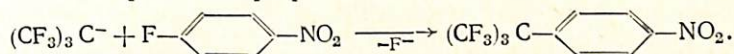
вать как протон фторорганической химии. Так, открытой А. Бутлеровым [18] димеризации изобутилена в кислой среде



соответствует димеризация перфторизобутилена, инициируемая фторид-анионом:

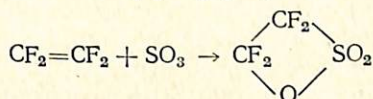


Нехватка во фторорганической химии стабильных реактивов Гриньяра с лихвой возмещается легко генерируемыми из олефинов карбанионами. Их реакции с арилгалогенидами можно рассматривать как обратную реакцию Фриделя-Крафта:



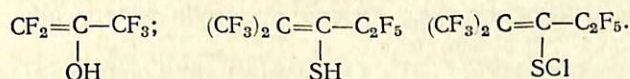
При этом электрофильному замещению в ароматических углеводородах соответствует нуклеофильное замещение в антимире фторкарбанионов.

Ярко выраженный электрофильный характер перфторолефинов стал основой широко распространенного представления о том, что они ничто лишены свойств олефинов обычных. Однако И. Л. Кнунянц смог убедительно аргументировать «отрицание этого отрицания» и сформулировать важное положение об электроноамфотерности кратной связи перфторолефинов. Он показал, что сильный электрофил SO_3 легко присоединяется к перфторолефинам без катализатора, давая богатейшие по синтетическим возможностям перфтор- β -сультоны.



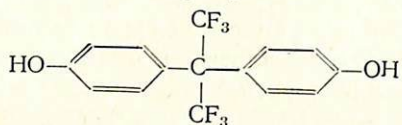
Электрофильными реакциями сопряженного присоединения к фторолефинам в HF он осуществил новые методы фторнитрования, фтораминометилирования и др. Это значит, что по отношению к сильным электрофилам фторолефины могут выступать как электронодоноры. Более того, по сравнению с углеводородными аналогами фторолефины в этих реакциях даже более предпочтительны, так как обладают высокой стабильностью в жестких условиях и потому не расходуются в побочных реакциях.

В лаборатории И. Л. Кнунянца получено множество поразительных по устойчивости фторорганических структур, не имеющих аналогии в углеводородной химии, например енольные формы фторкетонов и тиокетонов:



Самый общий итог теоретических исследований школы И. Л. Кнунянца состоит в том, что во фторорганической химии хотя и проявляются совершенно своеобразно, но «работают» основные законы химии углеводородной. «Работают», несмотря на замещение всех электроположительных по отношению к углероду атомов водорода на максимальные по электроотрицательности атомы фтора. Последние обзоры по работам школы И. Л. Кнунянца [19—21] содержат сведения по множеству других классов и типов фторорганических соединений, которые здесь не отражены. Добытые его школой фундаментальные знания непрерывно

дают практически важные результаты. Оригинальный способ направленного прямого фторирования урацила внедрен в производство противораковых препаратов 5-фторурацила [22] и получаемого на его основе широко известного фторафура. В лаборатории И. Л. Кнунянца ведется направленный поиск фторорганических кровезаменителей. Такое применение фторуглеродов обусловлено удивительно высокой растворимостью в них кислорода и углекислого газа, что обеспечивает эффективный транспорт этих газов [23]. Эффективный поверхностно-активный препарат хромин обеспечивает 35%-ное снижение расхода хромового ангидрида при электрохимическом хромировании [22, 24]. Разработаны перспективные мономеры — моногидроперфторолефины типа $\text{CF}_2=\text{CFH}$ [22] и создан эффективный реагент для вулканизации перфторированных каучуков — гексафтордиан:



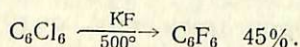
[22, 24]. Углеводородный прототип этого соединения синтезирован еще учеником А. Бородина А. Дианиным [25]. Легко доступный перфтор- β -сульфон является наилучшим исходным продуктом для получения мембран, используемых в безртутном способе одного из самых масштабных производств химической промышленности — электрохимическом получении хлора и каустика [22, 24]. Высокая устойчивость фторуглеродов к экстремальным условиям определила синтез разнообразных мономеров, на основе которых созданы прочные термостойкие покрытия, органические стекла и другие ценные материалы.

Таким образом, дерзкий замысел И. Л. Кнунянца преобразовать углеводородный мир органической химии реализован сполна. За исследования в области фторорганических соединений И. Л. Кнунянцу присуждены Государственная (1948 г.) и Ленинская (1972 г.) премии и присвоено звание Героя Социалистического Труда за выдающиеся заслуги в развитии химической науки и промышленности (1966 г.). Он создал советскую школу химиков-фтороргаников, в которой сформировались многие известные ученые. В ИНЭОС АН СССР с момента его организации в 1954 г. И. Л. Кнунянц возглавляет лабораторию фторорганических соединений, которая является связующим центром всех исследований по фторорганической химии в нашей стране.

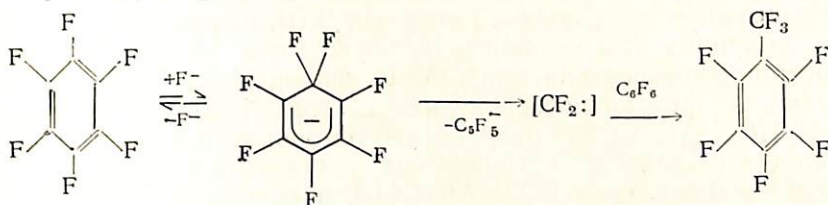
Основные научные направления других исследовательских групп

Мощным комплексом работ в нашей стране создана химия фторароматических соединений. В одной из ранних работ А. И. Титовым описан оригинальный синтез п-фторанилина действием HF на N-фенилгидросиламин (1953 г.). В середине 50-х годов начинает формироваться школа акад. Н. Н. Ворожцова-младшего, которую теперь возглавляет проф. Г. Г. Якобсон в Новосибирске.

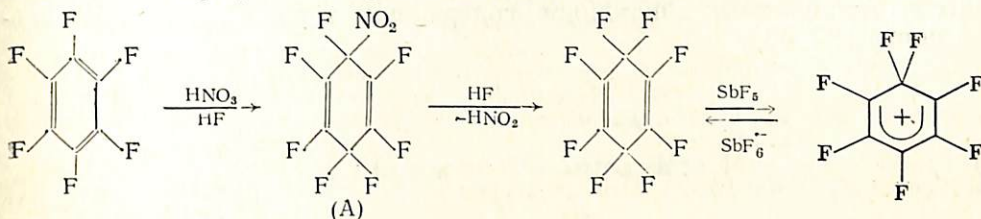
Зная установленный И. Л. Кнунянцем фундаментальный факт щелочного характера соли KF , они использовали этот доступный реагент для нуклеофильного замещения хлора на фтор в активированных хлорбензолах при нагревании без растворителя. Первая же работа дала ценный продукт — 2,4-динитрофторбензол с выходом 90%. Распространив реакцию на гексахлорбензол, они в 1963 г. осуществили свой знаменитый синтез гексафторбензола и революционизировали область фторароматических соединений [26—28].



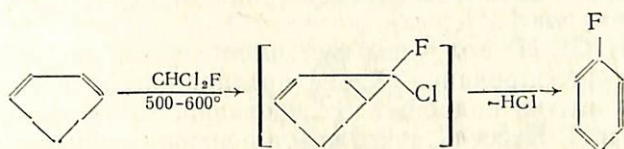
Затем обнаружилась и получила широкое развитие интересная особенность: при дальнейшем повышении температуры (550°) реакция сопровождается образованием фторированных гомологов бензола. Снова проявление нуклеофильных свойств фторид-аниона с последующим карбеновым распадом промежуточного σ -комплекса:



Оказались устойчивыми и синтетически перспективными пентафторфенильные реактивы Гриньяра, как и трифторвинильные у И. Л. Кнунянца. Далее события развивались примерно так же, как в химии перфторолефинов. Склонные к реакциям с нуклеофилами фторбензолы сначала считались полными антиподами ароматических углеводородов. Однако здесь все происходило гораздо быстрее, и уже через год нашлись электрофильные реакции. При этом нитрование в HF проходит подобно сопряженному нитрофторированию перфторолефинов у И. Л. Кнунянца, т. е. как электрофильное присоединение:



Из аддуктов типа А генерируются стабильные арениевые ионы. В Новосибирске всесторонне изучена химия функционально замещенных полифторбензолов и разработаны новые методы их синтеза, в частности газофазным сопирилизом с предшественниками карбенов. О. М. Нефедов (ИОХ АН СССР) разработал самый прогрессивный в настоящее время карбеновый метод синтеза фторбензола на основе циклопентадиена



Аналогично, например, из 1,3-бутадиенов получают дифторбензолы.

В начале 50-х годов организуется киевская школа, которую возглавляет ученик акад. А. И. Киприанова проф. Л. М. Ягупольский (ИОХ АН УССР) [29]. Основное направление исследований — ароматические соединения с фторсодержащими заместителями $F_n\text{Э}^-$ и $(\text{CF}_3)_n\text{Э}^-$, где Э — элементы IV, V и VI групп. Введение в ядро перфтортрет.бутильной группы осуществляется путем генерирования соответствующего фторкарбаниона по И. Л. Кнунянцу. Здесь получены и исследованы первые содержащие перфторированную полиметиленовую цепочку цианиновые красители и 1,8-диарилоткатетраен. В Киеве созданы фторсодержащие эффективные лекарственные препараты и красители для фотографии.

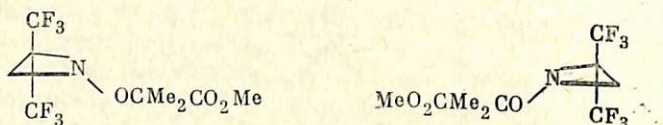
В 60-е годы образовалась уральская школа акад. И. Я. Постовского, исследованиями которой разработан гипохлоритный метод получения

α -окисей из интернальных перфторолефинов, методы синтеза перфторкетонов и кислот и подробно изучена химия перфторированных α - и β -кетонов.

Работами нескольких групп создан важный раздел химии фторнигросоединений. А. В. Фокин в лаборатории И. Л. Кнуянца нитрованием перфторолефинов N_2O_4 получил нитронитриты, из которых синтезировал ценные полупродукты — дифторнитроуксусную кислоту и нитроперфторацетон. Впоследствии акад. А. В. Фокин развил самостоятельные исследования фторнитросоединений и создал химию дифтораминов [22]. В ИОХ АН СССР разработано фторирование нитросоединений перхлорилфторидом в органических растворителях (С. С. Новиков, А. А. Файнзильберг), а в ИХФ АН СССР найден способ прямого фторирования в воде или водно-спиртовых растворах нитросоединений, содержащих α -протоны (Л. Т. Еременко).

Продолжение начатых И. Л. Кнуянцем исследований реакции фторолефинов с нуклеофилами привело к созданию «реактива Яровенко» Et_2NCF_2CFCIN [30], широко используемого в мировой исследовательской практике для мягкого замещения гидроксильной группы на фтор. Широкое синтетическое применение получил стабильный бис-трифторметилнитроксильный радикал («радикал Макарова») [31].

Развитие в ИХФ АН СССР работ И. Л. Кнуянца по фторированным трехчленным гетероциклам привело к разделению на оптические антиподы фторированных азиридинов, содержащих только азотный хиральный центр [32, 33]:

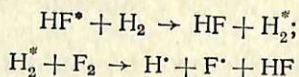


В нашей стране широко развиты исследования по химии фторуглеродных полимеров (С. В. Соколов, И. Л. Серушкин, Ю. А. Паншин [24]). Например, под руководством А. В. Фокина проведены пионерские работы по радиационной полимеризации фторолефинов.

С начала 50-х годов В. А. Пономаренко в ИОХ АН СССР систематически изучает химию гетероцепных фторполимеров. В его лаборатории созданы фторкремний-, фторазот- и фторкислородсодержащие полимеры и обнаружено явление сверхгибкости перфторированных гетероцепных полимеров [34].

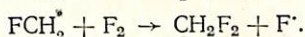
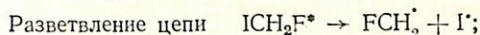
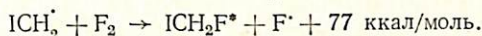
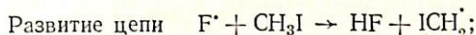
В ИХФ АН СССР получены фундаментальные сведения о простейших реакциях фторирования. Ранее предпринимались многочисленные безуспешные попытки подобных исследований. Такие известные ученые, как Г. Эйринг и Л. Кассель, считали эти реакции цепными неразветвленными. Однако такая схема, например, фторирования водорода требовала введения некоего возмущающего фактора, чтобы понять причину взрывного характера процесса.

Механизм загадочной реакции вскрыт акад. Н. Н. Семеновым с сотрудниками. Образующаяся колебательно-возбужденная молекула HF^* передает возбуждение на молекулу H_2 , которая в реакции с F_2 и обеспечивает разветвление цепи:



Таким образом, налицо новый тип разветвления энергетического, которое и приводит к цепному взрыву, переходящему в тепловой из-за высокой экзотермичности реакции. Концентрация возбужденных молекул HF^* оказалась достаточно высокой. Это позволило В. Л. Тальрозе соз-

дать первый лазер на цепной реакции. Энергетическое разветвление осуществляется также за счет мономолекулярной реакции распада колебательно-возбужденной молекулы, например, при фторировании CH_3I . При этом возбуждение значительно превышает энергию связи C—I (56 ккал/моль).



Это открытие дает возможность овладеть важным методом введения фтора в органические соединения [35]. Знаменательно, что это, одно из важнейших последних событий в теории цепных разветвленных реакций, созданной Н. Н. Семеновым, произошло на базе химии фтора.

Литература

1. Organofluorine Chemicals and their Industrial Applications/Ed. by Banks R. E., Horwood Ellies, Ltd. London — Chichester, 1979.
2. Тальрозе В. Л., Ларин И. К., Поройкова А. И. Проблема озона в связи с мониторингом состояния атмосферы.— В кн.: Комплексный глобальный мониторинг загрязнений окружающей среды: Тр. междунар. симпоз. Л.: Гидрометеоздат, 1980, с. 74—82.
3. Кнунянц И. Л., Кильдишева О. В. Методы введения фтора в органические соединения.— Успехи химии, 1946, т. 15, № 6, с. 685—706.
4. Менделеев Д. Основы химии. СПб, 1895.
5. Dumas J., Peligot E. Ueber den Holzgeist und die verschiedenen atherartigen Verbindungen, welche er bildet.— Ann. Pharmac, 1835, B. 15, № 1, S. 1—59.
6. Borodine A. Zur Geschichte der Fluorverbindungen und uber das Fluorbenzoyl.— Ann. Chem., 1863, B. 126.
7. Moissan H. Action du fluor sur les differentes varietes de carbone.— Compt. Rend., 1890, v. 110, p. 277—279; Sue la preparation et les propietes du tetrafluorure de carbone.— Compt. Rend., 1890, v. 110, p. 951—954.
8. National Nuclear Energy Series. Manhattan Project. V. 1. Preparation and Technology of Fluorine and Organic Fluoro Compounds/Ed. by Slessor Ch., Schram S. R. New York — Toronto — London: McGraw-Hill Book Company, 1951.
9. Кнунянц И. Л. О взаимодействии алифатических окисей с фтористым водородом.— Докл. АН СССР, т. 55, № 3, с. 227—230; Кнунянц И. Л., Кильдишева О. В., Быховская Э. Г. Взаимодействие алифатических окисей с фтористым водородом. II.— Докл. АН СССР, 1947, т. 57, с. 49—52.
10. Несмеянов А. Н., Печерская К. А., Урецкая Г. Я. Фтористый калий как аналог щелочи в реакциях органических соединений. Реакции декарбоксилирования и декарбонилирования.— Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1948, № 2, с. 240—245.
11. Рожков И. Н., Кнунянц И. Л. Ионные фториды как сильные основания. Свойства фтористого водорода как очень слабой кислоты.— Докл. АН СССР, 1971, т. 199, № 3, с. 614—617.
12. Clark J. H. Fluoride Ion as a Base in Organic Synthesis. Chem. Rev., 1980, v. 80, № 5, p. 429—452.
13. Sekiya A., Des Marteau D. D. The Reaction of 2-Trifluoromethyl-3,3-difluorooxaziridine with Some Fluorinated Nucleophiles.— J. Org. Chem., 1979, v. 44, № 7, p. 1131—1133.
14. Кнунянц И. Л., Делягина Н. И., Игумнов С. М. α -Фторалкиламины — новый источник негидратированного фторид-иона. Сообщение 1. Фтортриметиламин.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, № 4, с. 857—859; α -Фторалкиламины — новый источник негидратированного фторид-иона. Сообщение 2. α,α -Дифтортриметиламин.— Изв. АН СССР. Сер. хим., № 4, с. 860—863.
15. Böhme H., Hilp M., Über α -halogenierte Amine, XXIV. Darstellung und Eigenschaften von Fluormethyl-dialkyl-aminen.— Chem. Ber., 1970, B. 103, S. 104—111; Über α -halogenierte Amine, XXVIII. Notiz über Fluormethyl-trialkylhydrazine.— Chem. Ber., 1970, B. 103, S. 3930—3931.
16. Кнунянц И. Л. О сопряжении связей в ряду фторолефинов.— ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1962, т. 7, № 3, с. 276—282.
17. Вудворд Р. Б. Исследование ароматических свойств циклической системы в природных пигментах.— ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1962, т. 7, № 4, с. 384—390.
18. Butlerow A. Ueber Isobutylen.— Ann. Chem., 1877, B. 189, S. 44—83.
19. Кнунянц И. Л. Развитие химии фторорганических соединений в Институте элементоорганических соединений Академии Наук СССР. Изв. АН СССР, 1974, № 5, с. 1098—1123.

20. Кнунянц И. Л., Полищук В. Р. Успехи синтеза и исследования фторорганических соединений.—Успехи химии, 1975, т. 44, № 4, с. 685—717; Новые данные о реакциях фторорганических соединений.—Успехи химии, 1976, т. 45, № 7, с. 1139—1176.
21. Рохлин Е. М., Гамбарян Н. П. Химия ненасыщенных фторорганических соединений.—Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 7, с. 551—583.
22. Фокин А. В. Развитие химии фтора.—В кн.: Октябрь и наука, М.: Наука, 1977, с. 369—392.
23. Riess J. G., Le Blanc M. Perfluoro Compounds as Blood Substitutes.—Angew. Chem., Int. Ed., 1978, v. 17, № 9, p. 621—634.
24. Серушкин И. Л., Панишин Ю. А., Соколов С. В., Кнунянц И. Л. Состояние и перспективы развития важнейших фторматериалов.—ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1980, т. 25, № 5, с. 552—572.
25. Дианин А. П. О конденсации фенола с непредельными кетонами. Конденсация фенола с окисью мезитила.—Ж. Русск. физ.-хим. о-ва, 1914, т. 46, с. 1310—1319.
26. Ворожцов-мл. Н. Н. Синтез и некоторые реакции фторароматических соединений.—ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1970, т. 15, № 1, с. 52—63.
27. Штейнгарц В. Д., Якобсон Г. Г. Взаимодействие полифторароматических соединений с электрофильными агентами.—ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1970, т. 15, № 1, с. 72—80.
28. Синтезы фторорганических соединений/Под ред. Кнунянца И. Л., Якобсона Г. Г. М.: Химия, 1973.
29. Ягупольский Л. М., Кондратенко Н. В. Ароматические соединения с фторсодержащими заместителями.—ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1976, т. 21, № 3, с. 299—306.
30. Яровенко Н. Н., Ракиша М. А. Фторирование с помощью α -фторированных аминов.—Ж. общ. химии, 1959, т. 29, вып. 7, с. 2159—2163.
31. Макаров С. П., Якубович А. Я., Дубов С. С., Медведев А. Н. Синтез гексафтордиметилгидроксиламина и окиси гексафтордиметилазота.—Докл. АН СССР, 1965, т. 160, с. 1319—1322; Получение стабильного свободного радикала гексафтордиметилнокиси азота, его строение и свойства.—ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1965, т. 10, № 1, с. 106—107.
32. Костяновский Р. Г., Кадоркина Г. К., Червин И. И., Насибов Ш. С., Варламов С. В. Оптически активные 1-алкокси-2,2-бис-(трифторметил)азиридины.—ХГС, 1980, № 11, с. 1495—1500.
33. Костяновский Р. Г., Кадоркина Г. К., Шустов Г. В., Червин И. И., Насибов Ш. С. Асимметрический неомостиковый азот. Сообщение 27. Новые оптически активные 1-алкокси-2,2-бис-(трифторметил)азиридины.—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, № 1, с. 145—155.
34. Пономаренко В. А., Меньшов В. М., Киселева Л. А. Сверхгибкость цепей некоторых фторполимеров.—Высокомолекуляр. соед., 1981, т. Б (XXIII), с. 403—405.
35. Семенов Н. Н., Шилов А. Е., Чайкин А. М., Веденев В. И., Капранова Г. А. Явление энергетического разветвления цепей в химических реакциях. Открытие № 172, зарегистрировано 25 марта 1976 г. «Открытия в СССР 1976 г.». Государственный комитет по делам изобретений и открытий СССР. М., 1976, с. 23.

FORMATION AND DEVELOPMENT OF SOME ASPECTS OF FLUORORGANIC CHEMISTRY

R. G. KOSTYANOVSKY

A formation of theoretic knowledge in the chemistry of fluororganic compounds is considered. These compounds often represent an antiworld in the relation to the world of usual hydrocarbon analogues.

A modern state of fluororganic chemistry is determined by the works of the Academician I. L. Knunyants and his school. The initial idea of I. L. Knunyants is to transform a hydrocarbon world of organic chemistry by the change of the atoms of hydrogen in the organic molecule to the diametrically opposite in characteristics atoms of fluorine. This idea has allowed to realize a construction of practically important compounds and materials, which do not exist in nature. The general result of Knunyants' theoretical studies is that the laws of hydrocarbon chemistry, though having their own peculiarities, are kept in the fluororganic chemistry. The creation of the theory has given a powerful impulse to the development of fluororganic chemistry in our country. The main trends of the works, developed in the different research groups in the USSR, are considered.

Выдающиеся советские ученые и инженеры

ИЗ ВОСПОМИНАНИЙ ОБ АКАДЕМИКЕ Л. А. ОРБЕЛИ: ВСТРЕЧИ И БЕСЕДЫ В СВЯЗИ С ИССЛЕДОВАНИЯМИ ПО ФИЗИОЛОГИИ ВОДОЛАЗНОГО ТРУДА

А. П. БРЕСТКИН (Ленинград)

Исследованиям по физиологии водолазного труда Леон Абгарович уделял большое внимание на протяжении многих лет. Эти исследования начались в 1929 г. на возглавляемой им кафедре нормальной физиологии Военно-медицинской академии и находились в центре его внимания до последних дней жизни. Исследования были нацелены на решение ряда задач, выдвигаемых водолазной практикой: увеличение глубины погружения и времени пребывания водолазов на грунте, сокращение времени подъема водолаза на поверхность, усовершенствование снаряжения, обеспечивающего безопасный выход людей из аварийных подводных лодок, и др. Решение этих задач требовало глубокого и всестороннего изучения явлений, возникающих в организме человека в условиях высокого давления окружающей среды: токсическое действие кислорода, наркотическое действие азота, декомпрессионные расстройства, действие повышенного содержания углекислого газа, образующегося при недостаточной вентиляции водолазного снаряжения.

В работе принимали участие сотрудники Л. А. Орбели: Е. М. Крепс, М. П. Бресткин, И. И. Голодов, С. М. Дионесов, А. Г. Жиронкин, Б. Д. Кравчинский, С. И. Прикладовицкий, С. П. Шистовский и др.

В начале 1935 г. Л. А. Орбели возглавил межведомственную комиссию, которая была организована для разработки теоретических основ глубоководных спусков и сыграла большую роль в развитии физиологии водолазного труда. Уже в 1940 г. были разработаны и испытаны в условиях барокамеры режимы декомпрессии водолазов на гелиокислородных газовых смесях с глубин до 200 м включительно, что в то время являлось выдающимся достижением советской науки. После Великой Отечественной войны, в 1946 и 1947 гг., спуски водолазов на эту рекордную глубину были осуществлены и в морских условиях в новом снаряжении, обеспечивающем возможность водолазу проводить необходимую работу на грунте при относительно малом расходе дорогостоящего газа гелия. Необходимость замены воздуха гелиокислородными смесями для дыхания водолазов на больших глубинах обусловлена тем, что химически неактивный азот на глубинах свыше 80 м оказывает на человека наркотическое действие. Гелий подобное действие проявляет на значительно больших глубинах [1].

Л. А. Орбели лично участвовал в проведении наиболее ответственных исследований как в барокамере, так и в море. Каждый экспериментальный спуск водолазов предварительно обсуждался на проводимых им заседаниях. Особое внимание при этом уделялось действиям участников работы при возникновении возможных осложнений в эксперименталь-