

## ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ИОХ АН СССР (К 50-летию Института органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР)

В 1984 г. исполнилось 50 лет со дня организации Института органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР – ведущего научного учреждения страны в области органической химии и органического катализа. Вместе с тем ИОХ АН СССР явился первым химическим академическим институтом, в котором начали проводиться, а сегодня продолжают развиваться фундаментальные исследования по химии синтетических и природных высокомолекулярных соединений.

Пионером исследований по химии высокомолекулярных соединений в ИОХ АН СССР был П. П. Шорыгин, внесший крупный вклад в становление и развитие химии полимеров как науки. Под его руководством в 1938 г. в институте органической химии организована группа по высокомолекулярным соединениям, которая проводила исследования в области линейной поликонденсации и полимеризации.

В 1939 г. в соответствии с общими директивами XVIII съезда ВКП(б) по инициативе А. Н. Несмеянова тематика института была серьезно пересмотрена. Научные исследования ИОХ АН СССР сосредоточили на разработке научных основ тяжелого (основного) органического синтеза и химии высокомолекулярных соединений. В связи с этим усилили группу по высокомолекулярным соединениям, организовали лаборатории целлюлозы и лигнина, кинетики контактных органических реакций, высоких давлений, а также увеличили объем работ по синтезу полимеризующихся веществ в лабораториях отдела А. Е. Фаворского. Все это позволило сосредоточить значительные научные силы института на проведение фундаментальных исследований по синтезу мономеров и полимеров и оказало существенное влияние на развитие важнейших направлений химической промышленности в стране в предвоенные, военные и последующие годы.

Работы института по созданию эффективных методов синтеза ряда ключевых мономеров (бутадиен, изопрен, стирол, дивинилбензол и т. п.) и исходных продуктов для них, синтез новых мономеров, стабилизаторов, пластификаторов и вспомогательных веществ для полимеров и полимерных материалов особенно усилились в послевоенные годы. Особо следует выделить исследования школ Н. Д. Зелинского, Б. А. Казанского, А. А. Баландина, Н. И. Шуйкина и А. Д. Петрова, которые внесли выдающийся вклад в разработку новых процессов их синтеза, в первую очередь каталитических. Эти исследования развиваются успешно и сейчас Х. М. Миначевым, В. Б. Казанским, О. М. Нефедовым, А. М. Рубинштейном, А. А. Лапидусом, Е. И. Клабуновским, В. Э. Вассербергом, Г. В. Исагулянцем, Г. И. Никишиным и другими.

В области синтетических высокомолекулярных соединений работы, начатые П. П. Шорыгиным, по поликонденсации диаминов с дикарбоновыми кислотами привели к синтезу высокомолекулярных полигексаметиленадипамида и полигексаметиленсебацинамида, способных образовывать прочные нити. Из них растяжением на холоде впервые в нашей стране получены синтетические волокна, прочность которых намного превышала прочность известных тогда природных и синтетических волокон (П. П. Шорыгин, В. В. Коршак, С. Р. Рафиков). Эти исследования проводились одновременно с работами фирмы «Дюпон» по созданию опытно-промышленного производства волокна «нейлон», по составу соответствующий полигексаметиленадипамиду. В нашей стране внедрение полиамидных волокон намного задержалось из-за отсутствия рациональных методов синтеза исходных веществ.

В 1941 г. после эвакуации Института органической химии в Казань группу высокомолекулярных соединений реорганизовали в лабораторию, которая под руководством Б. А. Арбузова выполняла ряд важных для народного хозяйства и обороны страны исследований. В частности, изучали пути повышения морозостойкости резин из каучука СКБ. Многие из синтезированных лабораторией пластификаторов, в том числе полимерных, были приняты промышленностью. Продолжались исследования и в области линейной поликонденсации и разработки методов синтеза динитрилов и диаминов. Разработан одностадийный метод получения динитрилов из дикарбоновых кислот (Б. А. Арбузов, С. Р. Рафиков, В. М. Зороastrонова) и эффективный способ их каталитического гидрирования в диамин (Л. Х. Фрейдлин). Впоследствии они легли в основу технологии получения диаминов при опытно-промышленном освоении производства синтетического волокна «Анид». Лабораторией был разработан также метод получения кислородсодержащих триполластов (Б. А. Арбузов, В. С. Абрамов).

В послевоенные годы исследования лаборатории высокомолекулярных соединений ИОХ АН СССР, которой с 1946 г. стал руководить В. В. Коршак, сосредоточены на всестороннем исследовании линейной поликонденсации бифункциональных соединений различных классов. На примере реакции образования полизэфиров и полиамидов изучены закономерности равновесной поликонденсации, кинетика процессов синтеза полимеров и механизм реакции (В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, С. В. Виноградова, В. А. Замятин).

Широкие исследования поликонденсации позволили установить важнейшие закономерности, управляющие процессом роста полимерной цепи, и сформулировать «Правило неэквивалентности функциональных групп», определяющее величину молекулярной массы в зависимости от избытка функциональных групп (В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, Г. С. Колесников).

Установлено, что процессы равновесной поликонденсации сопровождаются обменными реакциями межцепочечного обмена, протекающими путем аминолиза, алкоголиза, ацидолиза и другими реакциями, определяющими молекулярно-массовые характеристики образующихся полимеров (В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, С. А. Павлова). В итоге фундаментальных исследований были синтезированы многочисленные представители полимеров различного типа — полиамидов, полиэфиров, полиамидоэфиров, полиариленов и других классов, используемые при разработке синтетического полиамидного волокна «Анид» и полиэфирного «Лавсан» (В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, В. А. Замятин, С. Л. Сосин, Т. М. Фрунзе, С. В. Виноградова, Н. И. Бекасова).

Оригинальный вклад в химию высокомолекулярных соединений внесен А. Е. Фаворским, И. Н. Назаровым и М. Ф. Шостаковским. Работы И. Н. Назарова по химии винилацетилена и его производных позволили выявить ряд мономеров, способных к полимеризации и сополимеризации с бутадиеном, изопреном и другими мономерами. Это позволило получить ряд новых каучуков и всесторонне изучить их свойства. Наиболее яркое достижение И. Н. Назарова и его учеников — разработка карбинольного клея, представляющего собой преполимер диметилвинилэтинилкарбина, содержащий антиоксидант. При введении инициатора клей быстро полимеризуется и прочно склеивает металлы, стекло, фарфор и пластмассы. Он нашел широкое применение в оптической, авиационной, лакокрасочной и других отраслях промышленности. Во время Великой Отечественной войны клей широко применялся для ремонта боевой техники.

Другое важное направление работы школы А. Ф. Фаворского — работы по синтезу простых виниловых и тиовиниловых эфиров, виниллактамов и других мономеров и всестороннему исследованию их поведения в реакциях ионной и радикальной полимеризации, проводившиеся М. Ф. Шостаковским и его сотрудниками. Практическим итогом многолетних исследований явилось создание полимеров винилкисловых эфиров «Винипола» (присадка к смазочным материалам) и «Винилина» (Бальзама Шостаковского) — первого полимерного препарата для заживления ран (М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская), нашедшего широкое применение в медицинской практике. Промышленный выпуск «Винилина» начал в 1951 г. на Московском химико-фармацевтическом заводе им. Н. А. Семашко.

Таким образом, Институт органической химии был одним из первых научных учреждений страны, который способствовал становлению химии медицинских полимеров и внедрению их в практику.

Исследования ИОХ АН СССР по синтезу и полимеризации виниллактамов завершились в 1969 г. созданием и внедрением оригинальной отечественной технологии получения низкомолекулярного полимера поливинилпирролидона и медицинского препарата «Гемодез» (кровезаменитель дезинтоксикационного действия) на его основе на Болоховском химическом заводе. Эти работы проводились уже созданной в ИОХ АН СССР лабораторией химии полимеров (В. А. Пономаренко, Ф. П. Сидельковская) и технологической лабораторией (Н. Ф. Кононов).

Исследования А. Д. Петрова по полимеризации ацетилен-водородных смесей привели к открытию в 1934 г. новой реакции — восстановительной кросс-димеризации ацетиlena в изобутилен. Главный итог работ школы А. Д. Петрова в 50-е годы — разработка ряда оригинальных методов синтеза кремне- и карбофункциональных кремнийорганических мономеров (винил-, арил-, 3,3,3-трифторметил-, 2-цианэтил- и других органогалогенсиланов) и создание технологии их получения (А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко, Е. А. Чернышев, С. И. Садыхзаде, В. М. Бдовин). Эти исследования нашли широкое практическое использование для получения многих кремнийорганических полимеров и полимерных материалов (каучуки, смолы, смазочные и другие материалы).

Особо следует отметить работы Н. Д. Зелинского и Л. Ф. Верещагина по полимеризации олефинов при сверхвысоких давлениях. Ими впервые получены твердые полимеры этилена и циклогексена. Это направление получило широкое развитие в ИОХ АН СССР в последующие годы. Наиболее важным научным и практическим итогом исследований М. Г. Гоникберга, В. М. Жулина и их сотрудников является осуществление синтеза полимеров и олигомеров из мономеров, не полимеризующихся в обычных условиях (этилен, хлордиены, галоидпропены, алкенилциклогептаны и т. д.), выяснение закономерностей влияния высокого давления на элементарные стадии полимеризации и формирование микроструктуры цепи, создание основ прогнозирования возможностей синтеза полимеров при высоких давлениях (В. М. Жулин).

В этих работах впервые в мировой практике применены давления до 3000 МПа в сочетании с температурой до 350°. При изучении полимеризации диенов было обнаружено «предельное» явление, заключающееся в том, что по достижении давлений, близких к области кристаллизации мономера, наблюдается аномально высокое ускорение полимеризации. Обширные исследования по вулканизации каучуков при давлениях до 1000 МПа позволили сделать вывод, что высокое давление дает возможность получить высокомодульные высокоэластичные резины с улучшенными характеристиками механических потерь, в которых замедлены процессы физической и химической релаксации напряжения.

В начале 60-х годов в ИОХ АН СССР получило развитие новое направление — исследование превращений органических веществ в твердой фазе при высоких давлениях, сочетаемых с деформацией сдвига. Впервые показано, что хиноны, стабильные

иминооксильные радикалы, содержащие двойные связи, нитрильные группы и цикло-пропановые кольца способны при их деформации под давлением образовывать высокомолекулярные (нередко спицетые) соединения. Эти процессы характеризуются необычными кинетическими характеристиками.

В 1963 г. в ИОХ АН СССР организована лаборатория химии полимеров (В. А. Пономаренко), перед которой была поставлена задача создания научных основ синтеза полимеров для экстремальных условий эксплуатации, а также полимеров медицинского назначения.

Создание новых полимеров медицинского и другого назначения потребовало широкого развития исследований по синтезу гетероциклических мономеров (оксираны, циклические и биоциклические ацетали, производные ангидросахаров, азиридины и т. п.) и глубокому изучению закономерностей их ионной и координационно-ионной полимеризации.

В результате многолетних исследований лаборатории удалось решить ряд ключевых проблем, относящихся к строению, стабильности и реакционной способности активных центров ионной полимеризации гетероциклов, определяющих механизм процессов, строение и свойства образующихся гетероцепных полимеров. Был предложен новый для полимерной химии метод исследования строения активных центров и механизма ионной полимеризации гетероциклов, основанный на кинетическом изотоничном эффекте полимеризации (В. А. Пономаренко, Е. Л. Берман, А. М. Сахаров, З. Н. Нысенко, Г. В. Исагулянц, А. П. Климов). Этот метод позволил установить строение активных центров катионной полимеризации ряда кислородсодержащих гетероциклов как макрооксониевые ионы, выявить влияние специфической сolvатации катионных, анионных и координационно-анионных центров растворителем, мономером и звенями полимерной цепи на их стабильность и реакционную способность в актах инициирования, роста, передачи и обрыва цепи. При этом последние звенья полимерной цепи образуют вокруг активных центров (ион-противоион) асимметричные координационные сферы, подобные правой и левой спиральям полипептидов, что определяет стереоспецифичность актов роста цепи. На примере замещенных ангидросахаров удалось добиться практически полной стереоспецифичности образования гликозидных связей в обычных условиях катионной полимеризации.

В лаборатории открыто явление сверхгибкости полимерных цепей, заключающееся в том, что кинетически гибкие гетероцепные фторполимеры способны проявлять очень высокую термодинамическую гибкость, определяемую предельно малыми величинами сегмента Куна (В. А. Пономаренко, В. М. Меньшов, Л. А. Киселева). Вместе с обнаруженными в лаборатории новыми реакциями внутри- и межцепочечного обмена в гетероцепных фторполимерах, содержащих амидиновые, имидоиламидиновые и триазиновые группы, выявленными закономерностями влияния основных и «дефектных» звеньев на их стабильность и другими данными это позволило разработать пути создания новых фторполимеров с ценными практическими свойствами (В. А. Пономаренко, С. П. Круковский, А. А. Ярош, В. В. Ильин).

Исследования лаборатории химии полимеров привели к внедрению в промышленность ряда фторполимеров (полифтороргансилоксаны и т. д.), применяемых для создания изделий современной техники.

Огромен вклад ИОХ АН СССР и в химию природных высокомолекулярных соединений – полисахаридов, белков, лигнина. Он особенно стал заметным в последние годы в связи с развитием в институте с 1966 г. школой Н. К. Кочеткова фундаментальных исследований по химии, биохимии и иммунохимии углеводов и углеводсодержащих полимеров. Наиболее важными результатами этих исследований, признанных и высоко оцененных в нашей стране и за рубежом, являются:

– Создание новых методов получения и целенаправленный синтез олиго- и полисахаридов: ортоэфирный (Н. К. Кочетков, А. Ф. Бочкин) и тиоэфирный (Н. К. Кочетков, Л. В. Бакиновский) методы гликозилирования, а также гликозилирование 1,2-О-цианэтилidenовыми производными сахаров, отличающиеся почти абсолютной стереоспецифичностью создания 1,2-транс-гликозидной связи. С использованием этих методов впервые в мировой практике удалось осуществить синтез сложных полисахаридов, в частности первый синтез биологически специфичного О-антителенного полисахарида из *Salmonella newington* (Н. К. Кочетков, Л. В. Бакиновский). Крупным достижением является и синтез безбелковых антигенов путем сополимеризации аллилгликозидов с акриламидом, оказавшихся не только серологически активными и иммуногенными, но и проявляющими защитную функцию (Н. К. Кочетков, Б. А. Дмитриев).

– Создание универсальной схемы и методов установления структуры полисахаридов сложного строения, широко используемых сейчас в мировой практике и установление строения многих природных гетерополисахаридов (Н. К. Кочетков, О. С. Чижов, А. С. Шашков, А. Ф. Свиридов, Б. А. Дмитриев, В. А. Деревицкая).

– Установление структуры углеводных цепей в гликопротеинах, позволившее пересмотреть прежние представления о строении гликопротеинов групповых веществ крови. Впервые показано, что в них есть два типа О- и N-гликозидных связей, соединяющих пептидные цепи с углеводными боковыми звеньями. В результате исследований строения гликопротеинов вирусов впервые в стране разработана высокоэффективная противогриппозная вакцина, лишенная нежелательного побочного действия (Н. К. Кочетков, В. А. Деревицкая).

— Исследование биосинтеза гетерополисахаридов специфической структуры, основанного на использовании полипренилфосфатсахаров, нуклеозиддифосфатсахаров и природных ферментов, и осуществление химико-ферментативного синтеза О-специфического полисахарида микробы *Salmonella anatum*, чисто химический синтез которого пока еще не осуществлен (Н. К. Кочетков, В. Н. Шибаев).

— Структурный анализ полисахаридов ряда водорослей. В итоге этих исследований создана усовершенствованная технология получения кондитерского агароида из черноморской филлофлоры и разработан промышленный способ получения бактериологического агара из балтийской фурцелярии и черноморской филлофлоры (А. И. Усов). Эти исследования — новая ступень в химии полисахаридов, в том числе и целлюз, в исследовании строения и модификации которой у института имеются давние традиции. Наиболее важные работы по химии целлюз, выполненные в ИОХ АН СССР в 40-50-е годы, — разработка научных основ технологии получения левоглюкозана (О. П. Голова) и новых синтетических методов получения производных целлюз: сульфоалкиловых эфиров, азидо- и аминоцеллюз, кетоцеллюз, хлорdezоксицеллюз и других. Для них разработаны надежные физико-химические методы установления структуры (А. И. Усов). Сульфатоалкилцеллюзы сейчас используются как стабилизаторы буровых растворов, а полихлорdezоксицеллюзы — как основа огнестойких материалов (З. И. Кузнецова).

Фундаментальные исследования ИОХ АН СССР по химии белка, проводимые Е. Д. Каеврзевой и ее сотрудниками, позволили открыть природу связи между белком и углеводами в гликопротеинах, являющейся во многих случаях гликозиламидной. Был сделан важный шаг в решении вопроса о роли углеводных групп в проявлении специфических биологических свойств иммуноглобулинов, которая заключается в поддержании определенной конформации белковой молекулы и в обеспечении ее стабильности в растворе, что важно для выполнения иммуноглобулинами своих биологических функций.

Важное значение имеют и работы этой лаборатории в выяснении роли гидратной оболочки белков в выполнении ими биологических функций (Ю. И. Хургин).

В результате исследований лаборатории химии белка разработаны лекарственные белковые препараты протелин и римпротелин для лечения ожоговых некрозов, гнойных ран и глазных болезней, а также внедрен в производство в Производственном объединении «Мосмедпрепараты» новый способ получения фермента лизоцима для медицинских целей (Н. А. Краченко).

В заключение следует остановиться на работах ИОХ АН СССР по химии лигнина, проводившихся многие годы Н. Н. Шорыгиной и ее сотрудниками и получивших широкое признание. Ими разработаны новые методы разложения комплексов целлюз, гемцеллюз и лигнина, а также установления строения самого лигнина при разложении натрием в жидким аммиаке. Систематические исследования химической модификации лигнина завершились созданием очень ценных для практики материалов нитролигнина, сучила, игетана, хлорлигнина и лиоксида, которые используются сейчас в буровой технике и строительстве, при извлечении герmania и других редких металлов из промышленных сточных вод.

Учеными ИОХ АН СССР написаны и изданы монографии по химии высокомолекулярных соединений, способствовавшие развитию научных исследований по химии синтетических и природных полимеров в нашей стране, а именно: «Введение к изучению высокомолекулярных соединений» (В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, 1946 г.), «Синтез и исследование высокомолекулярных соединений» (В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, 1949 г.), «Об определении молекуларного веса целлюз» (О. П. Голова, 1949 г.), «Химия высокомолекулярных соединений» (В. В. Коршак, 1950 г., удостоена Государственной премии СССР), «Простые виниловые эфиры» (М. Ф. Шостаковский, 1952 г.), «Химия целлюз и ее спутников» (З. А. Роговин, Н. Н. Шорыгина, 1953 г.), «Методы высокомолекулярной органической химии» т. 1. Общие методы синтеза высокомолекулярных соединений (В. В. Коршак), «Синтез кремнеорганических мономеров» (А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко, Е. А. Чернышев), «Ядерный магнитный резонанс в полимерах» (В. Н. Любимов, И. Я. Слоним, 1966 г.), «Химия винилпирролидона и его полимеров» (Ф. П. Сидельковская, 1970 г.), «Фторсодержащие гетерополимеры» (В. А. Пономаренко, С. П. Круковский, А. Ю. Альбина, 1973 г.), «Реакционная способность лигнина» (Н. Н. Шорыгина, В. М. Резников, В. В. Елкин, 1976 г.), «Радиационная химия углеводов» (И. Н. Кочетков, Л. И. Курдяшов, А. М. Членов, 1978 г.), «Химия фторкремнийорганических соединений» (В. А. Пономаренко, М. А. Игнатенко, 1979 г.), «Химия углеводов» (Н. К. Кочетков, А. Ф. Бочков, Б. А. Дмитриев, А. И. Усов, О. С. Чижов, В. Н. Шибаев, 1987 г.), «Основы химии высокомолекулярных соединений» (В. А. Деревицкая, А. А. Стрепихеев, 1976 г.).

Рафиков С. Р., Пономаренко В. А.