

Р. Г. КОСТЯНОВСКИЙ

# УСПЕХИ И ПРОВАЛЫ КНУНЯНЦА

(К 65-летию со дня рождения И. Л. Кнунянца)

Если Вы можете держать голову высоко,  
 Когда все вокруг теряют головы  
 И обвиняют в этом Вас,  
 Если Вы можете ждать  
 И не уставать от ожидания...  
 Если Вы можете справиться с  
 С успехом и провалом...  
 Если Вы можете поставить на карту  
 Все свои победы и проиграть,  
 И начать все сначала,  
 И никогда не промолвить слова  
 О своем поражении.  
 Если Вы можете заставить  
 Сердце, мускулы и нервы  
 Служить Вам долго...  
 Если Вы можете заполнить  
 Одну быстролетящую минуту  
 Шестьюдесятью секундами смысла...  
 Тогда Земля и  
 И все, что на ней—Ваше!

Р. Киплинг

«...Имеющая ось симметрии шестого порядка и  $4n + 2$   $\pi$ -электронов в замкнутой циклической системе с непрерывной цепью сопряжения чередующихся двойных связей фигура была бы самой скандальной личностью в истории органической химии». Но уже в тот момент, когда я спросил: «А что, Иван Людвигович, если одушевить органические соединения, то Вы занимаетесь анатомией, физиологией или психологией фтора?» Даже в тот самый момент, когда отзывало слово «если»... Когда отзывало слово «если», «Крючник», висящий справа от окна, в котором полыхнул последний медный блик на куполе Ивана Великого, «Крючник» Савицкого на фоне паутины парусов качнулся и стена начала медленно заноситься ветром, освобождая проход.

Входящим не было числа. Глаза Ивана Людвиговича разжигались огнем восхищения.

!! не успевал приветствовать многочисленных знакомых по ИНЭОСу. Фторированный кетен и его димеры, тексафторацетон и устойчивые гем-диамины...

Иван Людвигович в синем спортивном костюме носился, играя несколько шахматных партий в гостиной и одновременно—в бридж в кабине с группой дыюаровских и ладенбургских бензолов. Я с удивлением заметил среди них и дыюаровский пиридин и азашпризман, синтезированные недавно Хасцельдином. Слева у стены с французскими импрессионистами что-то выговаривал капролактам немного смущенному Каро-зерсу. В прихожей задумчивый Муассан склонился над часами Лепота, рассматривая французскую вязь: «Кем бы ты ни был и где бы ты ни был—вот твой единственный хозяин».

Но тут заполняющие все гул и запахи стали меркнуть в бое разом ударивших полночь часов. Время сгущалось прямо перед окном четырнадцатого этажа и пластами тумана опадало на Котельническую.

«Крючник» снова висел в паутине парусов, а на столе лежал тот же лист со вписанной в него жесткой клеткой дилеммы, в которую я был загнан час назад.

Вчера было 4 июня 1971 года. Только теперь я вспомнил, что пришел не для многочасовых химических разговоров, а с поздравлением—Ивану Людвиговичу исполнилось 65 лет.

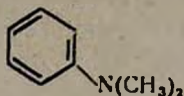
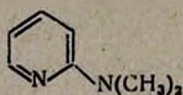
45 из них—это 250000 часов научного действия: эксперимента в лаборатории и на заводах, оттачивания своего предмета при донесении его в лекциях, вникания в многообразные области, где надо понять химический смысл событий, осмысления знаний, добытых сотрудниками и непрерывного порождения идей, воплощаемых в оптимально реализуемый эксперимент.

Майским утром 1926 года Коровий Брод (ныне 2-я Бауманская) был самым прекрасным местом Москвы. Слева за главными корпусами МВТУ разливалась только что явившаяся бриллиантовая зелень Лефортовского парка. Химический корпус вырывался из фиолетового дыма безрез. Туда через поток красок и запахов несло сердце и тело бывшего подручного слесаря Грозненских нефтепромыслов—студента третьего курса. Туда, на второй этаж дома № 10, откуда исходил еле уловимый здесь характернейший на свете аромат пиридина, прелесть которого не разделяют даже многие химики. Через секунду после первого священнодейственного движения звонаря язык коснулся колокола Елоховской церкви, а еще через пять секунд первая волна тугого звука, завихрившись на крыше алкалоидного завода и проследовав по пути студента, застигла его у парадного будущей Академии химзащиты, в которой ему через 13 лет предстоит возглавить химическую кафедру. Юноша выкинул черным пранатом вспыхнувшие глаза, одним махом преодолел два зигзага двух пролетов и скрылся за дверью химического корпуса, а еще через две секунды—на 250000 часов—за дверью химической лаборатории.

Химия азотистого аналога бензола сначала приобретала зыбкие очертания на лекциях А. Е. Чичибабина. С началом эксперимента она обретет связи с формулами других существующих и еще неизвестных классов соединений и оживет для студента. Теперь выписанная, домыс-

ленная или напечатанная химическая формула вмиг обрастает десятками стрелок возможных и невозможных превращений, десятками нитей, связывающих твой и ее электронные мозги. Всем поэмам и драмам быть теперь писаными на неперевожимом ни на один другой—языке химических формул. И никому не дано знать, сколько, кроме отсчитанных 250000 часов бдения, они будут презираться и во сне.

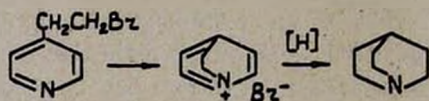
Первая работа студента—сравнение  $\alpha$ -диметиламинопиридина с диметиланилином:



дала неожиданный результат—пиридиновый аналог не нитрозируется и не вступает в реакции азосочетания—характернейшие превращения диметиланилина.

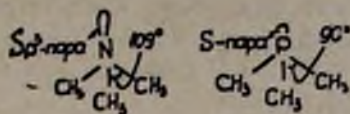
Возрастающие знания порождают натиск идей, страсть порождает быстрое действие. И гнать, гнать эксперимент будет полуночный студент... и 31 декабря 1927 года первая работа будет отправлена в редакцию «Журнала русского физико-химического общества».

В 1928 году студент становится ассистентом А. Е. Чичибабина. С тех пор нашедшие Кнунянца навсегда будут заражаться его азартом исследователя. Студент М. И. Кабачник, проходивший практикум у Кнунянца и наработавший 300 г  $\alpha$ -аминопиридина на контрольной задаче, был свидетелем первого провала Кнунянца—попыток безумного, с точки зрения современного химика, синтеза хинуклидина по схеме:

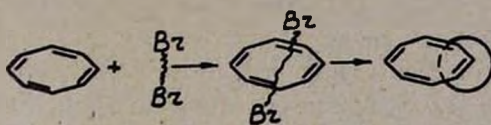


Ассистент первого года и студент мечтали слету синтезировать хинин, алкалоид, для выяснения строения которого потребовалось почти 100 лет; синтез его удался только 15 лет спустя Р. Вудворду.

Через 40 лет академик М. И. Кабачник будет открывать третью Всесоюзную конференцию по фосфорорганической химии в большой аудитории ИНЭОСа, а еще через два года в Малой аудитории ИНЭОСа он задаст мне вопрос о «раздвигании ног у фосфора». И я с ужасом пойму, что он давно вынашивает мою самую сокровенную мечту. Ведь создание жесткой молекулы, в которой углы при атоме фосфора будут раздвинуты на  $109^\circ$ —означает превращение его в азот. Ибо «мертвая» фосфорная электронная пара, имеющая почти чистую s-гибридизацию, при этом должна стать  $sp^3$  парой, как и в обычном аминном азоте. Вся химия такого фосфора должна резко измениться и стать схожей с азотной химией.

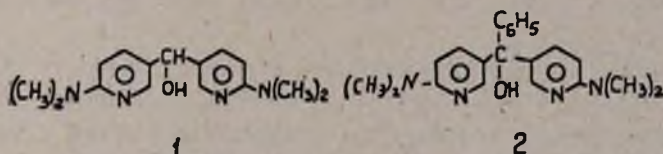


Да простит Мартин Израилевич мои домыслы, что истоки этой идеи восходят ко второму этажу химического корпуса, на Коровий Брод, к безумию синтеза хинуклидина. В том же корпусе, на том же этаже ровно за 15 лет до того, как был задан вопрос о «раздвигании ног», я приду к Ивану Людвиговичу с идеей о циклах, соединенных, как звенья цепи, и окажется, что здесь же 25 лет назад он не фантазировал, а пытался получить такие соединения циклизацией дибромалкана внутри циклооктатетраена по реакции Вюрца:

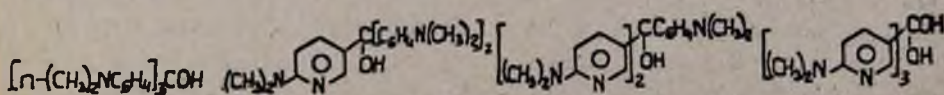


Эта попытка кончилась провалом из-за малого размера циклов. Проблема построения подобных соединений—катенанов (от латинского catena—цепь), была решена в апреле 1964 года А. Лютпрингхаузом и Г. Шилом блестящим синтезом катенана 26,28, построенного из 26- и 28-членных циклов, а затем—трехзвенного катенана 26, 56, 26 в 1969 году. Но это не успокаивало щемящей боли утраты, которая не ослабевала всякий раз, когда кто-то делал то, что очень хотелось сделать самому. Отсюда, видно, и берется отнесение в разряд провалов Киунянца тех, сделанных не им, замечательных работ, которые попадают в самый центр круга его интересов.

Яркие различия диметиланилина и  $\alpha$ -диметиламинопиридина выявились при переходе к пиридиновым аналогам дифенил- и трифенилметановых красителей. Киунянец получает пиридиновые аналоги гидрола Михлера (1) и малахитовой зелени (2):

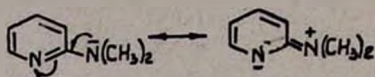


и снова странный результат—эти соединения, в отличие от подобных углеродных, не окрашиваются в кислой среде. Позднее он получает все возможные пиридиновые аналоги кристаллвиолета:



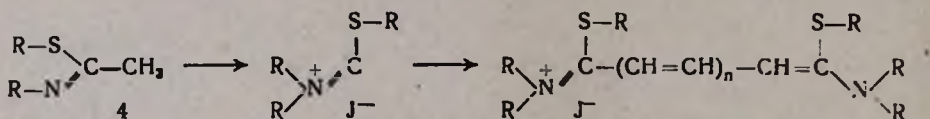
обладающие нормальными свойствами красителей.

В пиридиновых аналогах эффект диметиламиногруппы гасается конкурентным взаимодействием с атомом азота в ядре аминопиридина:



В результате нет повышения электронной плотности в 5-ом положении  $\alpha$ -диметиламинопиридина и потому затрудняются реакции электрофильного замещения. В итоге не оподвигивается гидроксил в пиридиновых гидроле Михлера (1) и малахитовой зелени (2) и потому они не окрашиваются в кислой среде. И только присутствие трех таких конкурентноослабленных прупипировок в пиридиновом аналоге кристаллвиолета оказывается достаточным для активации гидроксила в карбиноле (3), окрашиваемого в кислой среде.

Суть этих и многих других результатов удалось понять с использованием теории резонанса. Это относится к обширным исследованиям карбоцианиновых красителей с открытой цепью—предмету докторской диссертации 33-летнего Кнунянца. А 33 года спустя, просматривая в Академии пожелтевшие оттиски статей по карбоцианиновым красителям, я услышу подробные объяснения Ивана Людвиговича дипломнику о том, как высушить красный фосфор (можно и в сушильном шкафу), в какой пробирке и в каких пропорциях смешать его с серой, как удобнее держать, нагревая, пробирку—смесь вспучится с шипеньем и превратится в пятисернистый фосфор. Точно так получал его Кнунянец 33 года назад, создавая новый класс соединений, эфиры N-алкилимидотиоуксусной кислоты (4), давшие новые ценные фотосенсибилизаторы, расширившие область



очувствления фотоэмульсий от всей видимой до инфракрасной области спектра.

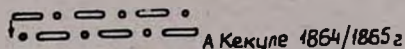
В цианиновых красителях наиболее ощутима условность канонической формулы. С удлинением полиметиленовой цепи особенно обостряется несоответствие свойств молекулы ее описанию формулой с чередующимися одинарными и двойными связями. И Иван Людвигович, несмотря на жесточайшие протесты, выписывает кривые стрелки и крайние структуры, указывающие истинное электронное распределение в молекуле.

В смутные для теоретической органической химии 1950—1954 гг., когда буквально все теряли головы, Иван Людвигович спасал рациональное начало теории мезомерии и резонанса для русской химии.

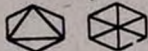
Недавние близкие друзья, сделавшие так много вместе, И. Л. Кнунянец и Г. В. Челинцев разошлись тогда на теоретические полюса и в 1954 году на наших глазах схлестнулись на открытом диспуте в Ака-

демии в непрощающем споре. «Я ответствен за органическую химию»—гудел Геннадий Владимирович, а Иван Людвигович наносил удары, довод за доводом, из той же органической химии, не зная сбоев на четвертом и пятом последовательном подчинении. (Потом эта удивительная власть над сложноподчиненными придаточными предложениями всегда будет поражать меня на его лекциях). Врежется навсегда и еще много раз прозвучит для меня его заключительная фраза на диспуте: «Бензол должен иметь выделяемые индивидуальные валентные изомеры, которые по причине этого индивидуального существования не имеют никакого отношения к его, бензола, собственной электронной структуре».

Из конденсата Лондонского светильного газа Майкл Фарадей в 1825 году выделит прозрачную, подвижную, горящую коптящим пламенем жидкость. 9 лет спустя Митчерлих в Париже извлечет из розного ладана бензойную кислоту и при направлении ее с известью получит ту же самую жидкость, которая по названию ладаносного растения *Styrax benzoin* будет наречена бензолом. «Имеющая ось симметрии шестого порядка и  $4n + 2$   $\pi$ -электронов в замкнутой циклической системе с непрерывной цепью сопряжения чередующихся двойных связей фигура была бы самой скандальной личностью в истории органической химии...» 25 ноября 1869 года Август Кекуле в Гентском университете выскажет гениальную догадку о симметричной циклической структуре бензола и посеет черные жестокие споры на долгие времена:



А Кекуле  
1865/1866г



А. Клаус  
1867г



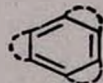
Дж. Дьюар  
1867г



А. Ладенбург  
1869г, "призма"



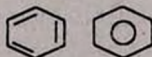
Г. Армстронг  
А. Байер  
1867г



И. Туле  
1899г



Е. Хюккель  
1937г, "бензобалан"



1971г

И только в 1962—1963 гг. молодой профессор Стэнфордского университета Юджин ван Тамелен получит дьюаровский бензол и убедится

в том, что он ничего общего не имеет с бензолом обычным, превращаясь в него за полчаса при нагревании до  $90^{\circ}\text{C}$ . А ровно через 100 лет после доклада Кекуле в Гентском университете и через 10 лет после диспута в Академии 25 ноября 1869 года в том же Гентском университете доктор Вийе из Брюсселя сообщит о синтезе стабильных бензолов Кекуле, Дьюара, Ладенбурга и Хюккеля, которые могут превращаться в бензол Кекуле при нагревании и получаться из бензола Кекуле при ультрафиолетовом облучении. Эти, разделенные веком, события совместятся еще раз, когда в 22-ом номере *Chemical Communications* за 1970 года я увижу описание синтеза Дьюарового и Ладенбургского пиридинов. И вновь появится глужая досада, что синтез этот сделан не очарованным запяхом пиридина, пробежавшим 44 года назад по Коровьему Броду студентом, а нынешним конкурентом Кнунянца в химии фтора Р. Хасцельдином.

Ровно 38 лет тому назад по заявке от 4 июня 1933 года было выдано авторское свидетельство № 35837 на способ получения 2-амино-5-диэтиламинопентана. Ацетобутиролактон, лактон Кнунянца, и поныне является ключевым реагентом для построения многих лекарственных соединений, например, витамина В<sub>1</sub>. В 1937 году Иван Людвигович своими руками пустил в Старой Купавне завод «Акрихин», давший стране всем известное лекарство от малярии. Теперь это мощнейший фармацевтический комбинат, производящий все, вплоть до стероидных препаратов.

Целью большой серии работ по химии меркаптоаминокислот, начатых в ЛАСИНЕе в 1954 году, было, конечно, решение проблемы синтеза пенициллина. Интереснейшей находкой здесь было получение  $\beta$ -тиолактонов и, в особенности,  $\alpha$ -ацетиламино- $\beta$ -пропиотиолактонов, позволяющих вводить меркаптоаминокислоту в пептидную цепь без предварительной защиты меркаптогруппы. Но, когда уже вырисовались подходы к построению непреступной бициклической системы драгоценного антибиотика, это одно из центральных направлений лаборатории провалилось... 27 августа 1959 года в типографии «Журнала Американского Химического Общества» будет набран заголовок экстренного сообщения Дж. Шихана «Полный синтез пенициллина».

В последующем эти работы приняли не менее важное направление. Они дали новые радиозащитные препараты и привели к созданию нового принципа построения противораковых веществ. Если канцеролитическую группу присоединить к пептиду, препарат теряет токсичность и приобретает специфичность, превращаясь поистине в волшебную пулю.

Четвертый, принятый на вооружение в клиниках нашей страны, противораковый препарат ЛОФЕНАЛ создан И. Л. Кнунянцем и О. В. Кильдишевой.

В начале войны, когда огнем и кровью будет поставлен вопрос «быть или не быть» — в августе 1941 года И. Л. Кнунянец вступит в партию.

В 1942 году, когда Академия переведется в Среднюю Азию, Иван Людвигович будет три недели добираться долгими поездками войны за семьей, эвакуированной в Ставрополь, и еще две недели с двумя боль-

ными детьми через Махачкалу в Баку. В черной ветреной бакинской ночи, запахнув детей шинелью, полковник Кнунянц вспомнит далекие тоды этого города его детства. Обыск в доме и арест отца—председателя стачечного комитета Баку Людвига Кнунянца. Центр подпольной работы—Черногородскую больницу, где мать Ивана Людвиговича работала врачом и где он часто встречался с тогдашним фельдшером этой больницы Серго Орджоникидзе. И последнее слово Б. Кнунянца в Московской судебной палате 30 марта 1905 г. перед ссылкой в Обдорск «...вы беретесь судить революционера в то время, когда на дворе революция, вы беретесь защищать режим, который осужден на гибель... Судите ж, г.г. судьи, а нас с вами революция рассудит».

С фронта поступают донесения о применении немцами отравляющих веществ. В феврале 1942 года вызов в Моокву и для расследования на передовую под Мерефу.

На месте утверждают, что несколько человек поражены ипритом. «Где пострадавшие?» «Поверьте, товарищ полковник, что это так. Пострадавшие в 3 км отсюда, но туда не добраться, участок непрерывно обстреливается».

Но Кнунянцу нужны доказательства. Не поверить, а убедиться самому.

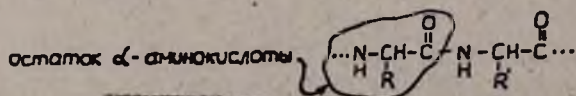
Он еще не знает, что после войны в Германии будет найдено 25000 т иприта, 2000 т азотного иприта, 12000 т еще не известного под Мерефой «табуна», а к концу войны будет производиться 600 т в месяц зарина. И еще не будет знать полковник Кнунянц всей меры ответственности проводимой экспертизы. Но добиваясь истины, как всегда и во всем, словно в лаборатории, он потребует белый халат и преодолет под минометным огнем искрящуюся коллнцем трехкилометровую бесконечную снежную полосу. И убедится, что мнимое ипритное поражение есть конъюнктивит от неустанного наблюдения за противником в лучах яркого февральского солнца. А поверь тогда Кнунянц и подтверди ошибочное донесение...

«Капролактам не полимеризуется при 210° ни в присутствии, ни в отсутствии катализаторов»...

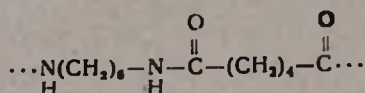
Уоллес Карозерс.

В годы войны, когда появилась безотлагательная необходимость в полимерных материалах, И. Л. Кнунянц заставил полимеризоваться капролактамы и получил самый известный полимер—капрон.

В 1928 году компания Дюпон де Немур возьмет талантливого выпускника Иллинойского университета Уоллеса Карозерса, который посмолрит на шерсть как на полиамид

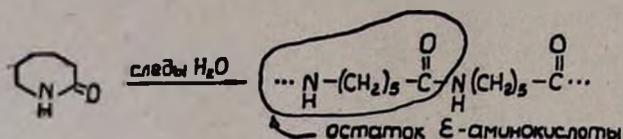


и спросит: «А почему обязательно α-аминокислоты?» и в 1935 году делает нейлоновое волокно:



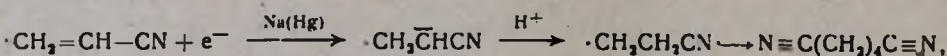
Но Карозерс не сможет полимеризовать заманчивый по простоте и доступности капролактамы при нагревании ни в присутствии, ни в отсутствии катализаторов в открытом сосуде.

В 1943 году Кнунианц получил полимер, нагревая капролактамы в запаянной ампуле. Успеху способствуют следы воды, которая при нагревании в открытом сосуде просто испаряется.



22 ноября 1945 года поступит в «Журнал общей химии», а в 1947 году выйдет первая публикация по полимеризации капролактама, в которой доказан ступенчатый механизм полимеризации.

Многолетним штурмом после двух, казалось бы безнадежных, провалов была взята крепость замечательной гидродимеризации акрилонитрила. Сначала под действием амальгамы натрия в серной или фосфорной кислоте, а затем непрямым электрохимическим восстановлением удалось в одну стадию и с высоким выходом превратить дешевый акрилонитрил в ценнейший продукт:



из которого легко получают адипиновую кислоту и гексаметилендиамин—материалы для синтеза Карозерского нейлона. Сейчас этот самый прогрессивный способ получения нейлона широко реализован в промышленности.

Интерес к полимеризации не прекращается на всех этапах исследования и с новой силой обостряется при переходе к фторорганическим соединениям, на основе которых в лаборатории Кнунианца построены материалы широчайшего спектра свойств.

«Вещества с алмазным сердцем и шкурой носорога».

Джозеф Саймонс

«Каждый раз при получении фторорганического соединения Вы должны ожидать взрыва или отравления».

У. А. Шеллард, К. М. Шартс

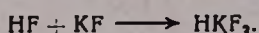
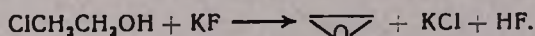
После того, как в 1810 году Гэмфри Дэви получит хлор электролизом раствора хлористого натрия, Ампер выскажет предположение о родстве кислоты, полученной Шееле действием  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на флуорит ( $\text{CaF}_2$ ), и о существовании нового элемента—фтора. И начинается 76-летняя война за извлечение фтора, в которой будут сражаться Дэви и Ампер, Фарадей и Гей-Люссак, братья Нокс и Фреми и другие, многие из которых станут жертвами токсического действия фтора и взрывов. И только в 1886 году Анри Муассан электролизом плавиковой кислоты в присутствии  $\text{KF}$  в платиновом электролизере при охлаждении до  $-23^\circ$  получит бледно-желтый газ—фтор. Фтор, бурно реагирующий почти со всеми элементами и органическими соединениями; фтор, в струе которого бледно-фиолетовым пламенем горит вода:  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{F}_2 = 4\text{HF} + \text{O}_2$ . Продуктом этого необычного горения является кислород!

Киунианц не мог не заинтересоваться химией этого удивительного элемента и начнет заниматься ею еще в 1941 году. Тогда он еще не будет знать, что  $\text{UF}_6$  окажется единственным летучим соединением урана (это газ при температуре выше  $56^\circ$ ). Это соединение, благодаря возможности диффузионного разделения урана, решит успех Манхеттенского проекта после того, как в 1940 году Джозеф Саймонс догадается дать на испытания 2 мл ополна фторированного гептана. Фторуглероды, под шифром «вещества Джо», окажутся единственными устойчивыми к действию фтора и  $\text{UF}_6$  материалами и решат технологическую проблему атомной бомбы.

Быстрый прогресс был здесь возможен потому, что фторорганическая химия, заложенная еще в 1863 году автором «Князя Игоря» профессором А. П. Бородиным синтезом первого фторорганического соединения—фтористого бензоила  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COF}$ , развивалась неутомимыми Свартсом и Отто Руффом.

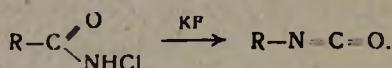
Фтор будет причастен и к не менее значительному событию оживления инертных газов. В 1962 году Нейл Бартлетт с удивлением обнаружит образование соединения с положительно заряженным кислородом  $\text{O}_2^+ \text{PtF}_6^-$ , обратит внимание на то, что потенциал ионизации «инертного» газа ксенона еще ниже, чем у кислорода, попытается подобным образом ионизовать ксенон и оживит этот бывший инертный газ, вовлекая ксенон в первую химическую реакцию с гексафторидом платины:  $\text{Xe} + \text{PtF}_6 \longrightarrow \text{Xe}^+ \text{PtF}_6^-$ .

Удача пришла к Ивану Людвиговичу в одной из первых же работ по фторорганической химии. При попытке замещения хлора на фтор в этиленхлоргидрине путем нагревания с безводным фтористым калием наблюдалось количественное превращение в окись этилена:

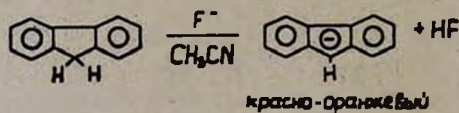


Это была замечательная находка, сразу же был понят ее смысл. «Щелочные свойства  $\text{KF}$  настолько сильны, что с его помощью представ-

ляется возможным отщепление  $\text{HCl}$  из галонидных соединений с образованием олефинов. Так, борнилхлорид при нагревании с безводным  $\text{KF}$  образует камфен с почти количественным выходом (И. Л. Кнунянц, О. В. Кильдишева, Э. Г. Быховская, ДАН СССР, 57, 49, 1947). Фтористый калий как мягкий щелочной агент приобрел громадное значение и обширное промышленное применение как катализатор реакций Кневенегеля, Михаэля, декарбоксилирования и даже реакции Гофмана:



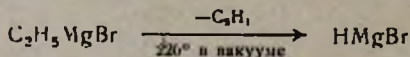
Щелочные свойства  $\text{KF}$ —это основополагающее явление. Для меня оно сопоставимо с открытием таких первозданных реакций, как горение древесины и угля. Оно вскрывает самые глубинные основы «психологии» поведения фтора. В последнее время развитие этой работы в лаборатории Кнунянца привело к фантастическим результатам. Оказывается, в безводной среде  $\text{HF}$ —очень слабая кислота, а ионные фториды настолько мощные основания, что по силе воздействия на вещества с отрывом протона сравнимы с магниевыми и даже литийорганическими соединениями! Типичный щелочной индикатор фенолфталеин под действием  $\text{KF}$  в апротонных растворителях принимает интенсивную красно-фиолетовую окраску. И даже с флуореном фториды ведут себя подобно гидриду натрия:



Эти наблюдения открывают широчайшие возможности новых превращений. Щелочные свойства  $\text{KF}$  Иван Людвигович считает одной из самых дорогих своих находок.

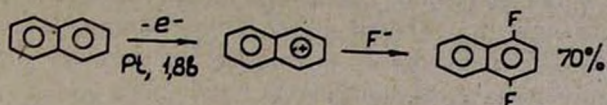
Другая, внешне простая, его давняя мечта—вовлечение  $\text{HI}$  в реакцию Гриньяра. «Чем это не Гриньяр? это же будет чудо-восстановитель!»

Недавно мне попадает забытая работа 20-летнего Роберта Вудворда, в которой он в 1938 году в Массачусетском технологическом институте подобный реактив Гриньяра  $\text{HMgBr}$  получает по-другому:



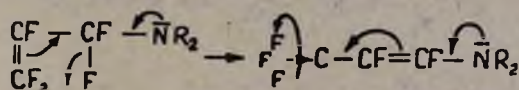
и восстанавливает им бензофенон до бензгидрола.

Своеобразие «психологии» поведения фтора использовано в лаборатории Кнунянца для нового электрохимического метода введения фтора в органическую молекулу при потенциалах, когда фтор еще не окисляется, а органическая молекула теряет электрон на аноде, превращаясь в катон-радикал, и подхватывает из среды ион фтора:



Громадной работой Кнунянца с сотрудниками создана картина химического поведения фторолефинов, расширяющая понимание явления сопряжения в органической химии и распространяющая его на такие типы связей, о взаимодействии которых нельзя было и подозревать.

«Должны существовать перегруппировки, движущей силой которых будет сопряжение со связями C—F. Таня, Боря, Лева, Юра (теперь это известные исследователи, доктора химических наук Н. П. Гамбарян, Б. Л. Дяткин, Л. С. Герман, Ю. А. Чебурков), давайте искать систему с оподвиженным фтором, чтобы в результате его миграции возникала сопряженная CF<sub>3</sub>-группа». И такая система находится:



Начали оживляться фторолефины... И все чаще и чаще являются они на 14-й этаж, на Котельническую, да и не только туда...

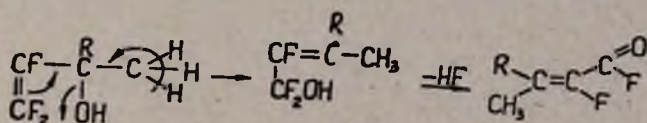
«Эсфирь Пригорьевна, Вы только послушайте, как написано!».

И читается безграмотная диссертация: ...добавляют аллиловый спирт в растворе бензола».

«Скажите, это по-русоки? В растворе бензола, в чем? Почему не в бензольном растворе?» и кромсается диссертация и исхлестывается ро-счерками на полях: предложение без подлежащего, без сказуемого, а это—совершенно ясная вещь и нечего объяснять ее на целом листе, и размахивается во все поле пометка «Лошади кушают сено». «Ах, какую запороть реакцию». Вы посмотрите только что он пишет. Как Вы думаете, не пойдет эта аллильная перегруппировка?».

И отшвыривается обескровленная диссертация.

«Рафаил (теперь д. х. н. проф. Р. Н. Стерлин), а может быть у нас пойдет аллильная перегруппировка? Это же видимость, что в ней нет выитрыша. Смотрите, новый аллиловый спирт моментально выкидывает HF и дает совершенною сопряженную систему».



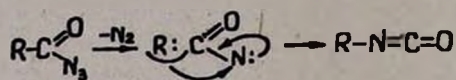
Дипломники, аспиранты, сотрудники, все входящие вовлекаются в разговор с заполнившими кабинет-лабораторию одушевленными фторолефинами.

Сравнивается сопряжение CF-группы с обычными сопрягающимися с двойной связью функциональными группами, получаются карбанионы, стабилизированные сопряжением с CF<sub>3</sub>-группой. «Если общая схема

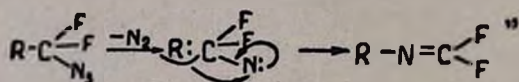
рассуждений верна, то группа  $\text{CF}_2$  должна быть аналогом группы  $\text{C}=\text{O}$ . И опять оживающие в большем числе фторолефины раздвигают стены 14-го этажа на Котельнической, вихрем проносятся по залу заседаний на Ленинском проспекте, 14, врываются с весенним ароматом с бывшего Коровьева Брода в распахнутое окно аудитории.

И замолкнет на секунду генерал на механизме перегруппировки Курциуса. И побежит радостными складками улыбка по его лицу... После перерыва лекцию продолжит адъюнкт Фокин (теперь член-корр. АН СССР А. В. Фокин).

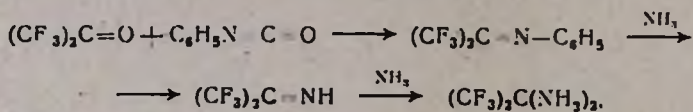
«Эсфирь Григорьевна, Георгий Александрович (теперь доктор хим. наук Г. А. Сокольский) я сейчас прервал лекцию потому, что срочно надо проверить следующее. Если перегруппировка Курциуса азидов кислот дает изоцианаты:



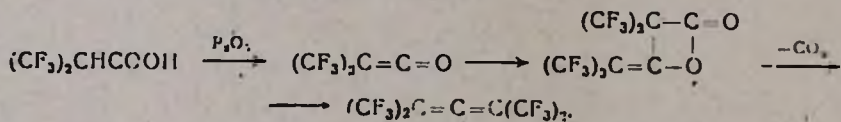
$\alpha$ -Моногидроперфторалкилазидов мы должны получить карбил аминофториды:



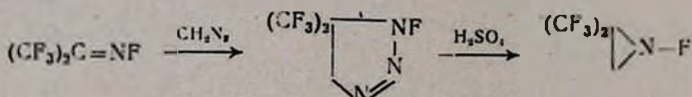
Так, шаг за шагом возникают подходы к неимеющим аналогий в природе и в обычной углеводородной химии стабильным имидам и геминальным диаминам на основе гексафторацетона:



устойчивым кетену, его димеру и аллену



выдерживающему концентрированную серную кислоту и нагревание на открытом пламени аэридину:



И вслед за прошлыми набегами на перфторвинильные производные Al, Mg, Hg и элементов V группы в ИНЭОСе уже распаивается новое направление химии перфторалкильных производных элементов I, II, V, VI групп таблицы Менделеева.

Сотрудники замечательных коллективов в Академии и ИНЭОСе—это люди, нашедшие Кнунянца, чтобы навсегда заразиться его увлеченностью, требующей безотлагательности научного действия.

Кнунянц не может быть равнодушным. Гнев его не знает пощады, а восхищение не имеет границ, будь то его сотрудник или совершенно незнакомый человек. Пример тому—восторженное отношение к работам по химии стабильных радикалов в ИХФ АН СССР.

Невозможно и равнодушно отношение к Кнунянцу. Его можно только любить, ненавидеть или бояться.

«А что, Иван Людвигович, если одушевить органические соединения, то Вы занимаетесь анатомией, физиологией или психологией фтора?».

«Конечно, психологией!» Психологией самых тонких черт поведения этих самых странных существ, населяющих фторорганическую химию.

«Эсфирь Григорьевна, Женя, Игорь, Юра... (теперь известные исследователи, кандидаты хим. наук Быховская Э., Рохлин Е., Рожков И., Зейфман Ю.)! Почему вы думаете, что не пойдет эта реакция? Куда же ему деваться, перфторпропилену. Погрейте до 200° и пойдет, только осторожно».

И загружаются и заворачиваются плотно бомбочки из пушечной стали.

Нет-нет, да " прогремят взрывы на улице Вавилова и на бывшем Коровьем Броде.

Это изучается психология поведения фтора на холоду и при нагревании, в воде и абсолютно безводной среде, при электролизе и ультрафиолетовом облучении.

Родись Иван Людвигович немного раньше и он был бы пламенным революционером, как его дядя Богдан Кнунянц. Выращивай он виноград в Араратской долине или будь виноделом и мы отмечали бы 250000-часные деятельности создателя невиданных сортов винограда и оживляющих вин. Но посчастливилось химии, где Кнунянц сделал то многое, что не умещается, чтобы здесь сказать.