



# ХИМИЯ

Новое  
в жизни,  
науке,  
технике

Подписная  
научно-  
популярная  
серия

Издается  
ежемесячно  
с 1964 г.

## А.С. Лозовой В. В. Москва РЕАКЦИЯ АРБУЗОВА

1987/9



Новое  
в жизни,  
науке,  
технике

# ХИМИЯ

Подписная  
научно-  
популярная  
серия

9/1987

Издается  
ежемесячно  
с 1964 г.

*А. С. Лозовой,  
В. В. Москва*

*РЕАКЦИЯ  
АРБУЗОВА*

---

## [СОДЕРЖАНИЕ]

Предисловие 3  
Страницы биографии 4  
Именная реакция 16  
Даты жизни и деятельности 28  
Литература 31



Издательство  
Знание  
Москва  
1987

ББК 35

Л 72

Авторы: Александр Сергеевич ЛОЗОВОЙ — кандидат технических наук, доцент, общественный научный руководитель музея Казанского химико-технологического института им. С. М. Кирова, член Союза журналистов СССР;

Виктор Владимирович МОСКВА — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой органической химии и лаборатории им. А. Е. Арбузова в Казанском химико-технологическом институте им. С. М. Кирова.

Рецензент: член-корреспондент АН СССР А. Н. Пудовик.

**Лозовой А. С., Москва В. В.**

Л 72 Реакция Арбузова.— М.: Знание, 1987.— 32 с.—  
(Новое в жизни, науке, технике. Сер. «Химия»; № 9).

11 к.

12 сентября 1987 г. исполняется 110 лет со дня рождения выдающегося ученого-химика, награжденного шестью орденами Ленина, Героя Социалистического Труда, дважды лауреата Государственной премии академика Александра Ерминингельдовича Арбузова (1877—1968). О реакции Арбузова и ее творце, о жизни его замечательных идей сегодня рассказывает эта брошюра.

1701000000

ББК 35

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Современная химия фосфорорганических веществ в значительной степени, как признано во всем мире, — арбузовская химия. Но кроме того, это одна из фундаментальных колонн, держащих новое здание «третьей химии», занимающей среднее положение между органической и неорганической, а именно элементоорганической химии. В создании этой научной дисциплины большая заслуга А. Е. Арбузова.

*Академик А. Н. ЕСМЕЯНОВ*

Выдающийся ученый и активный общественный деятель, академик А. Е. Арбузов олицетворял собой живую легенду и почти семьдесят лет неустанно трудился, создавая научную школу и развивая химию фосфорорганических соединений. Широта его интересов и многогранность таланта поражали учеников и последователей, а одержимость и увлеченность привлекали молодежь. Созданная им арбузовская научная школа химиков-фосфороргаников известна не только в нашей стране, но и далеко за ее пределами. Авторитет этой школы, его учеников и последователей достаточно высок. Уникальность творческого и жизненного опыта ее создателя состоит в том, что, войдя в науку во времена одиночек, он не только не останавливался в своих исканиях, но и вовлекал в науку молодежь, осваивая опыт коллективной работы и выступая талантливым организатором новых форм научных исследований и слияния их с производством.

Обладая завидной прозорливостью, даром предвидения и талантом, ученый способствовал созданию в нашей стране первоклассных научных учреждений и лабораторий, откуда практика получила не только новые методы синтеза биологически активных соединений, средств защиты растений, лекарственных препаратов, но и сами эти остро необходимые вещества. Будучи инициатором многих

перспективных начинаний, он удивительно остро чувствовал поступательное движение науки, добивался широкого и повсеместного сближения ее с практикой. Именно благодаря этому его устремления видятся сквозь призму времени как наиболее верные и необходимые будущему. В 1928 г., например, во время проведения V Менделеевского съезда в Казани, председателем организационного комитета которого был профессор А. Е. Арбузов, он предложил правительству нашей страны создать в Казани — исторически сложившемся химическом центре, крупный исследовательский химический институт, а затем специализированный вуз химико-технологического профиля для подготовки инженерных кадров, так необходимых в связи с подъемом химической индустрии.

И призыв ученого, которого поддерживали виднейшие химики страны, был услышан и одобрен. По решению правительства в 1930 г. на базе химического факультета университета и политехнического института был создан специальный химико-технологический институт.

Сегодня воплотилась в реальность мечта А. Е. Арбузова: Казанский химико-технологический институт им. С. М. Кирова — крупнейший вуз нашей страны, из стен которого в ее инженерный корпус влилась почти пятидесятилетняя армия инженеров, химиков-технологов и механиков более двадцати специальностей. Вуз превратился в подлинную кузницу высококвалифицированных инженерных и научных кадров, выпускники которого широко распространяют энтузиазм и лучшие традиции казанской химической школы в разных уголках нашей необъятной страны.

А. Е. Арбузов выступил преобразователем во многих областях химической науки, но главное его детище — химия фосфорорганических соединений. Его энтузиазм позволил развить и создать заново целые области химии, открыть уникальные методы синтеза многих классов фосфорорганических соединений, средств защиты растений и лекарств. Широта научного кругозора позволяла ученому постоянно чувствовать пульс нового, выступать пионером в применении новейших физических методов исследований структуры и свойств веществ, привлекать

на службу химии достижения смежных областей естествознания — биологических и медицинских наук.

Поражают личный пример А. Е. Арбузова — энтузиаста и труженика, необозримые области науки, охваченные им и его учениками, восхищают его научные прогнозы и строгие экспериментальные доказательства. Одной из «величайших фигур в области химии фосфора» назвал его на Международном химическом конгрессе в Москве английский химик-органик, лауреат Нобелевской премии А. Тодд.

Академик А. Е. Арбузов подчеркивал, что без озарения, без любви к своему делу, без гражданской одержимости не может быть ученого или инженера. Его личный энтузиазм передавался его ученикам и последователям.

В предлагаемой брошюре рассказывается о знаменитой реакции Арбузова — замечательном открытии, которое и сегодня служит исследователям во многих научных центрах нашей страны и за рубежом. Дело ученого неотделимо от его жизненного пути, и поэтому авторы рассказывают о пути необыкновенном, неповторимом и во многих отношениях поучительном. 110-летие со дня рождения выдающегося ученого — не только повод почтить его память, но и возможность взглянуть на новые области применения реакции Арбузова, представить во всем многообразии опыт передачи научной эстафеты химиков старшего поколения молодежи.

*Член-корреспондент АН СССР  
П. А. КИРПИЧНИКОВ*

## СТРАНИЦЫ БИОГРАФИИ

Если верно то, что, выражаясь образно, путь в науку — это путешествие в неизведанное, сопряженное с трудными восхождениями в горы, то я могу сказать, что мне теперь намного легче совершать эти восхождения, имея рядом с собой десятки и сотни учеников. Некоторые из них уже обогнали своего учителя. И всякий меня поймет, если я скажу, что это последнее является самой высшей наградой, которая только может выпасть на долю ученого.

*Академик А. Е. АРБУЗОВ*

Александр Арбузов родился 12 сентября 1877 г. в селе Арбузов-Баран бывшего Спасского уезда Казанской губернии

(ныне Алексеевский район Татарской АССР) в семье учителей. Отец Ерминингельд Владимирович был владельцем небольшого поместья. Известно, что он дружил с великим русским ученым Александром Михайловичем Бутлеровым, имение которого находилось по соседству. Мать Надежда Александровна принадлежала к дворянскому сословию, но семья Арбузовых жила более чем скромно.

Чтению, письму и счету Сашу обучили родители, а когда ему минуло восемь лет, то его решили отдать в трехклассную сельскую школу. Поступление в школу оказалось проще, чем он себе представлял: в один день мать отвела сына за руку в школу, и его посадили в младшее отделение. Во всех трех отделениях одновременно вела уроки одна учительница. Учиться в школе было легко, поскольку ученик оказался хорошо подготовленным, и уже к рождеству его перевели из младшего отделения в среднее.

В 1896 г. Саша Арбузов стал учеником подготовительного класса Казанской императорской классической гимназии. Императорской гимназия стала в 1858 г., когда этот титул был присвоен ей в честь столетия со дня основания как знаменитому учебному заведению России. Эта же гимназия, в стенах которой учились Г. Р. Державин, С. Т. Аксаков, Н. И. Лобачевский, А. М. Бутлеров, послужила основанием для организации в 1804 г. Казанского университета (третьего по счету в России после Московского и Петербургского).

Церемония приема в гимназию была короткой. Директор гимназии немного поговорил о новом ученике с матерью, потрепал его за ухо и определил в подготовительный класс, в котором всем предметам, кроме закона божьего, обучал один учитель.

В начальных классах гимназии зубрежка латинского и греческого или же закона божьего не привлекала будущего ученого. В то время ему особенно нравились описания путешествий. Тайком от дяди, у которого он жил в Пороховой слободе, юный гимназист чертил цветную карту Европы размером во весь пол комнаты в квартире товарища. На занятиях в гимназии будущие путешественники не

появлялись. Гимназическое начальство навело справки и оставило незадачливого географа на второй год в четвертом классе за пропуски и провал по латинскому.

Подавленный вернулся Саша Арбузов в деревню. После разговора с отцом он дал слово прилежно относиться к учебе и уже дальше учился, успешно переходя из класса в класс. В его удостоверении об окончании гимназии по географии — пять, по физике, истории и греческому — четыре, а по остальным предметам — три. Вероятно, в этих оценках уже проявилась его склонность к естественным наукам.

За месяц до своего 19-летия Александр Арбузов был принят в Казанский университет. В августе 1896 г. на его прошении о принятии «на первый семестр физико-математического факультета по разряду естественных наук» появилась резолюция ректора университета о зачислении.

Увлечение естественными науками, характерное для молодежи 90-х годов прошлого столетия, не миновало и нового студента этого прославленного учебного заведения. Казанский университет приобрел известность не только благодаря трудам К. К. Клауса, Н. Н. Зинина, А. М. Бутлерова и других крупных химиков, но и тем преобразованиям, с которыми эти выдающиеся ученые выступали в избранных ими областях науки и их преподавании. Так, А. М. Бутлеров был горячим поборником высшего женского образования, он первым из ректоров Казанского университета допустил к учебе в его стенах женщин, а в 1870 г. принял участие в организации Высших женских курсов в России.

Видные химики физико-математического факультета профессора А. М. Зайцев, Ф. М. Флавицкий, И. И. Канонников, А. Я. Богородский и другие пользовались авторитетом среди студенческой молодежи и сумели воспитать целую плеяду замечательных ученых.

На третьем курсе Александр Арбузов, увлекшись лекциями по органической химии, впервые пришел в лабораторию профессора А. М. Зайцева, размещенную в старинном здании во дворе университета. Еще в 1837 г. архитектором М. П. Коринфский под руководством ректора университета Н. И. Лобачевского

го построил это специальное здание для лаборатории, которая по оснащению считалась одной из лучших не только в России, но и в Европе. Здесь же в полукруглой аудитории студенты слушали лекции.

Несмотря на то что университетский курс был основательно перегружен, многие студенты успевали заниматься в обществах любителей естествознания, готовить собственные сочинения, выполнять экспериментальные работы в лаборатории.

О том, что будущий ученый в юности все делал основательно и серьезно, говорит тот факт, что он в студенческие годы самостоятельно освоил стеклудувное искусство. Все студенты должны были изготавливать для экспериментальных нужд простейшие приборы. Приспособления для этих целей были самые примитивные: ножные меха, простенькой конструкции горелка и далеко не богатый ассортимент стеклянных трубок. Наставник студентов обучал всех одинаково, но для самостоятельных упражнений была полная свобода.

Любовь к стеклудвному делу была настолько сильной, что много лет спустя, основательно изучив литературу и историю этого вопроса, обобщив свой многолетний опыт, А. Е. Арбузов в 1912 г. издал «Краткое руководство к самостоятельному изучению стеклудвного искусства». Это руководство было долгое время уникальным пособием для стеклудвов и химиков-экспериментаторов. Книга переиздавалась в 1933 г. и не утратила своего значения до настоящего времени.

Во время практикума по органической химии А. Арбузов синтезировал третичные спирты, и в отчете лаборатории за 1900 г. записано, что он «открыл новый более практичный способ получения третичных ароматических спиртов». Сообщение об этом на химической секции заседания Русского физико-химического общества сделал известный химик Н. А. Меншуткин, и вскоре в журнале общества была опубликована самостоятельная работа студента. Эта работа интересна тем, что ее автор первым в России применил для органического синтеза магнийорганические соединения.

**Первые самостоятельные исследова-**

ния. В мае 1900 г. 22-летний юноша окончил естественное отделение физико-математического факультета Казанского университета с дипломом первой степени и званием кандидата естественных наук. В то время еще не было деления на специальности, и потому все студенты-естественники обязаны были сдавать экзамены по всем главнейшим отделам естествознания, начиная с физики, химии, кристаллографии, минералогии, геологии и кончая математикой, физиологией растений и животных, сравнительной эмбриологией... (около 15 предметов). При этом один неудовлетворительный балл сводил на нет все труды студента, потраченные на подготовку огромного материала. Никаких переэкзаменов не существовало (в то время даже не знали слово «переэкзаменовка»).

На последнем заседании Государственной экзаменационной комиссии, на котором решалась судьба выпускников, ее председатель — известный физик профессор О. Д. Хвольсон огласил итоги сессии. Очнувшись от волнений, Александр Арбузов увидел направляющегося к нему профессора химии Ф. М. Флавицкого, который знал и ценил его как студента, увлекающегося химией. Профессор предложил по его рекомендации занять место главного химика-аналитика в знаменитом императорском Никитском винодельческом саду в Крыму. Всего только одна минута потребовалась на размышления, кандидат ответил согласием занять предлагаемое место, но обстоятельства сложились иначе.

В связи с началом японско-китайской войны все служебные передвижения и назначения в Никитском саду были отменены. Тогда было принято решение поехать в Москву, чтобы поступить в Петровско-Разумовский сельскохозяйственный институт (ныне Тимирязевская академия). Окончивших университет естественников охотно принимали на третий курс института. Здесь Александр Арбузов вместе с двумя товарищами по Казанскому университету слушал лекции профессоров В. Р. Вильямса, Д. Н. Прянишникова, В. П. Горячкина, выполнял практические работы по химическому анализу, изучал законы агротехники. Однако после первых удачных экспериментальных работ в универси-

тетской лаборатории ему хотелось всецело посвятить себя химии. Он возвращается в Казань и приступает к работе «без должности» в лаборатории своего учителя, по рекомендации которого готовит документы, необходимые для того, чтобы стать профессорским стипендиатом (по современным понятиям — аспирантом) по предмету химии.

Шли месяцы. Из министерства народного просвещения ответа не было. Неопределенность положения и материальные затруднения семьи Арбузовых не позволяли Александру жить без твердого жалованья. Не дождавшись ответа из канцелярии, он по рекомендации профессора Ф. М. Флавицкого дает согласие занять место ассистента при кафедре органической химии и сельскохозяйственного химического анализа в Новоалександрийском институте сельского хозяйства и лесоводства. В то время этому высшему учебному заведению, расположенному в посаде Новая Александрия Люблинской губернии (ныне Пулавы, Польша), шел только тридцать первый год. Однако уровень химического образования в институте почти не отличался от университетского.

Александр Арбузов стал единственным ассистентом и одновременно заведующим хозяйством кафедры органической химии и сельскохозяйственного химического анализа, которой заведовал магистр химии, профессор Ф. Ф. Селиванов. На плечи начинающего ассистента легла задача подготовить лабораторию на 80 рабочих мест к практическим занятиям, затем руководить практикумом по количественному анализу, готовить со служителями растворы и реактивы, принимать зачеты по сельскохозяйственному анализу почв.

Несмотря на загруженность педагогической и хозяйственной работой, молодой ассистент находил время для экспериментов и не покидал лабораторию до позднего вечера. Как свидетельствовали старожилы, этот дух подвижничества сохранился здесь еще со времен Е. Е. Вагнера, который за время пребывания в институте ни разу не брал отпуска и даже летом, когда не было студентов и лекций, не выходил из лаборатории.

У своего нового руководителя А. Арбузов получил тему интересную, но чрезвычайно трудную в экспериментальном

отношении («синтез третичнобутилуксусной кислоты»). Сам же Ф. Ф. Селиванов, образованный и широко эрудированный химик, не имел склонности к экспериментальной работе.

По ходу дела многие реакции приходилось проводить в стеклянных запаянных трубках при высокой температуре, что не раз приводило к неприятным происшествиям; ассистент и служитель, который ему помогал, при взрывах даже получали ранения. Эта полоса неудач ранних работ в области органической химии имела, по словам А. Е. Арбузова, одну положительную сторону — эти неудачи научили его «как не надо работать».

Отношения ассистента со своим руководителем были корректными, они переписывались и после расставания, но предложение опубликовать полученные данные по синтезу третичнобутилуксусной кислоты молодой ученый отклонил. Результаты для публикации были, по его мнению, весьма скромными в научном отношении.

Время поисков и неудач было решающим в судьбе молодого химика, в результате он принял дерзкое решение работать без руководителя. Разумеется, это могло кончиться неудачей или даже полным провалом, поскольку темы для работы он долго не находил.

Первый толчок к изучению органических соединений фосфора дало чтение «Основ химии» Д. И. Менделеева. Внимательное привлечение к вопросу о строении фосфористой кислоты, прежде всего вопрос строения полных и неполных эфиров фосфористой кислоты. Следует отметить, что в то время теория строения органических соединений, созданная А. М. Бутлеровым, не находила себе приложения при определении строения неорганических соединений. Одной из основных причин такого положения была постоянно наблюдаемая химиками переменная валентность многих элементов, в том числе переменная валентность фосфора во многих его соединениях, особенно органических производных.

Александр Арбузову первому из химиков удалось установить строение производных фосфористой кислоты, обнаружив легкий переход полных эфиров в кислоты, и разработать способы получения их в чистом виде. Английские, французские

и немецкие химики уже получали некоторые органические производные фосфористой кислоты, но фактически в чистом виде их никто не изучал. Например, оказалось, что метиловый эфир фосфористой кислоты, известный ранее как жидкость, с удельным весом 1,1785 и температурой кипения 182—185 °C после очистки специальными способами кипит при температуре 111—112 °C и имеет удельный вес 1,0540. Подобная же путаница была со многими другими соединениями, описанными в литературе.

В связи с этим требовалось найти надежные реактивы для идентификации органических производных трехвалентного фосфора. Этими реактивами оказались однокислотные соли меди (хлористая, бромистая, йодистая), которые в результате аналитической реакции давали великолепно кристаллизующиеся комплексные соединения. Все средние эфиры без исключения легко образовывали комплексные соли с однокислотными солями меди, кислые эфиры, наоборот, ни при каких условиях комплексных соединений не давали, и поэтому их можно было отнести к производным пятивалентного фосфора, чем определялось одновременно и их строение. Так же просто решался вопрос о строении и самой фосфористой кислоты, которая не образовывала с однокислотными солями меди комплексных соединений и на основании этого могла быть отнесена к производным пятивалентного фосфора.

Основная задача как будто бы была решена, однако все эти исследования были только началом изучения различных химических превращений органических производных фосфористой кислоты. На этом пути было сделано одно из замечательных открытий — установление каталитической изомеризации полных эфиров фосфористой кислоты в эфиры фосфиновых кислот под влиянием галогидных алкилов. Эта реакция вошла в историю химии как реакция Арбузова.

Когда в 1905 г. появилась монография А. Е. Арбузова «О строении фосфористой кислоты и ее производных», трудно было предвидеть, что спустя десятилетия химики во многих странах мира, основываясь на выводах этой магистерской диссертации, будут получать и описывать тысячи различных органических соеди-



нений фосфора, а практика получит в свое распоряжение десятки веществ для борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур, биологически активных соединений и лекарственных средств.

В сентябре 1905 г. А. Е. Арбузов на публичном заседании физико-математического факультета Казанского университета при оппонировании заслуженного ординарного профессора Ф. М. Флавицкого и приват-доцента А. Я. Богородского защитил магистерскую диссертацию. Его учитель профессор А. М. Зайцев в своем отзыве писал, что представленная работа «по хорошо продуманной и умной постановке опытов, по богатству собранного фактического материала, по изяществу сделанных выводов, бесспорно, представляет серьезный научный труд...».

Выдающееся значение этой работы было отмечено Русским физико-химическим обществом. А. Е. Арбузову была вручена премия имени Н. Н. Зинина и А. А. Воскресенского, которой награждались раз в четыре года авторы наиболее оригинальных работ в области химии. Учредителем премии выступил А. М. Бутлеров в 1880 г. — в год смерти двух великих ученых. А. Е. Арбузов стал лауреатом этой премии весной 1906 г., когда специальная комиссия выделила его работу из семи представленных на конкурс.

В этом же году после ухода в отставку Ф. Ф. Селиванова адъюнкт-профессором кафедры органической химии и химического сельскохозяйственного анализа Новоалександрійского института был избран А. Е. Арбузов. 29-летний заведующий кафедрой разворачивает новые научные исследования, становится членом, а затем председателем кружка «любителей естествознания сельского хозяйства и лесоводства». Выступая с докладом на химические темы, слушая своих коллег, он расширял свое естественнонаучное образование, что в будущем сыграло особую роль в его дальнейшей работе в области охраны природы и изучения природных ресурсов нашей страны.

Следует отметить, что в то время, когда А. Е. Арбузов закончил магистерскую диссертацию, еще только зарождалось, начинало создаваться учение о строении атома, и химикам еще не была до конца ясна глубина всех выводов диссертации,

в которых через несколько десятков лет обнаружится связь с электронными представлениями, характеризующими относительную устойчивость или неустойчивость той или иной конфигурации молекулы.

За тот короткий промежуток времени между защитой магистерской диссертации и подготовкой докторской на глазах А. Е. Арбузова прошла цепь открытий, которая предшествовала разработке учения о строении атома. Эти открытия заставили химиков по-новому взглянуть на природу строения молекул и реакционную способность химических соединений.

В эти годы А. Е. Арбузов интенсивно исследовал реакцию превращения средних эфиров фосфористой кислоты в эфиры алкилфосфиновых кислот, которая при более детальном изучении оказалась каталитической. Новое открытие в области превращения фосфорорганических соединений имело, несомненно, большой научный интерес. Экспериментальные исследования в этом направлении составили предмет докторской диссертации под названием «О явлениях катализа в области превращений некоторых соединений фосфора».

Исследованиями каталитических процессов занимались многие химики, работавшие в начале века, потому что катализ оказался тем великим ускорителем химических взаимодействий, который вел к осуществлению таких реакций, которые еще недавно с большим трудом удалось провести без катализаторов или вообще не удалось бы провести никогда.

Следует отметить, что первые каталитические реакции были известны еще за сто лет до этого времени, и хотя уже появились многие теории и объяснения, большинство каталитических реакций были открыты или случайно, или в лучшем случае ощупью. Работая в новой области, химик-ученый не оставлял мечты об университетской кафедре. Увлеченность химией фосфорорганических соединений превращалась в потребность организации целого цикла работ в различных направлениях, а без учеников и сподвижников трудно было организовать многоплановые исследования.

Неожиданно представилась возможность попытаться счастья в конкурсе на замещение вакантной должности заве-

дующего кафедрой органической химии после ухода на пенсию профессора А. М. Зайцева, который занимал эту должность почти 40 лет. Совет Казанского университета, объявивший конкурс, образовал комиссию в составе Ф. М. Флавицкого, А. М. Зайцева. На конкурс поступили документы от трех претендентов.

К этому времени у А. Е. Арбузова было опубликовано 16 крупных работ, он уже десять лет состоял членом Русского физико-химического общества, участвовал в работе съездов естествоиспытателей и врачей в России и Всемирном конгрессе по чистой и прикладной химии в Германии в 1910 г., посетил химические лаборатории в Германии, Франции, Швейцарии и Италии. Имя ученого уже хорошо известно химическому миру, и его первый ученик П. С. Пищимука под его руководством защитил магистерскую диссертацию.

В рекомендации члена конкурсной комиссии Ф. М. Флавицкого говорилось о том, что «вопросы об изомеризации или перегруппировках при участии катализаторов представляются в настоящее время из наиболее очередных в области химии, и результаты А. Е. Арбузова в этом направлении, свидетельствуя о его широкой научной эрудиции и инициативе, дают право ожидать от него руководителя научной школы». Этого именно и требовали научные традиции кафедры органической химии в Казанском университете, установленные профессорами А. М. Бутлеровым, В. В. Марковниковым и А. М. Зайцевым.

Вверяя судьбу казанской школы химиков ученику А. М. Зайцева, профессора Ф. М. Флавицкий и Е. П. Головин в феврале 1911 г. направили на физико-математический факультет университета дополнительно «особое мнение» об обязательстве А. Е. Арбузова приобрести в течение трех лет со дня назначения степень доктора. Выполнения этого условия требовали традиции: эту кафедру, так же как во всех старых университетах России, всегда возглавляли «химики со степенью доктора».

**Создание научной школы.** В августе 1911 г. А. Е. Арбузов возвращается в родной университет, где начинается новый и самый плодотворный этап его

деятельности, которому суждено стать «арбузовским периодом» в истории известной всему миру казанской химической школы.

Здесь он завершает работу над докторской диссертацией и публикует ее в виде монографии. Защита диссертации состоялась в мае 1915 г.

В сентябре 1915 г. А. Е. Арбузов был утвержден в должности ординарного профессора, а через четыре дня ему исполнилось тридцать восемь лет. Круг работ ученого теперь очень широк. Он переснащает лабораторию, читает лекции, ведет практические занятия, руководит учениками, консультирует заводских технологов, организует производство лекарственных препаратов. В годы первой мировой войны молодому ученому в очень сложных условиях, преодолевая технические и технологические трудности, удалось совместно с учениками А. А. Ивановым, В. В. Евлампиевым и Л. Н. Парфентьевым организовать тонкое производство лекарственных препаратов и дезинфицирующих средств (аспирина, салол, салициловокислого натрия, карболовой кислоты), ввозимых ранее в Россию из-за границы.

В эти годы ученый не прекращает научные поиски, развивая теоретические положения, выдвинутые в своей докторской диссертации. При исследовании различных каталитических реакций он считает необходимым изучать их химические стороны, «имея в качестве руководящей нити теорию промежуточных реакций, а затем путем аналогии пытаться связать такие факты, которые на первый взгляд имеют, быть может, небольшое сходство». В результате должен был накопиться разнообразный материал, который можно изучать при помощи физико-химических методов.

В дальнейшем на богатом экспериментальном материале удалось очень убедительно показать жизненность теории промежуточных реакций, которая через несколько десятилетий оказалась плодотворной в области как гомогенного, так и гетерогенного катализа. Это крупное открытие создало базу для развития фосфорорганической химии и смежных с ней областей.

В 1915 г. в лаборатории А. Е. Арбузова начаты систематические исследования

по применению тонких физических методов исследований, которые приходят на помощь в химических анализах. Предостерегая своих учеников от возможных ошибок, он писал: «Здесь следует обратить внимание на один принципиально важный вопрос, касающийся применения тонких физико-химических методов к определению строения различных соединений. Очень часто, по крайней мере раньше бывало, что физико-химики исследуют строение соединений тончайшими физико-химическими, или, вернее сказать, физическими методами, но мало обращают внимание на чистоту исследуемых препаратов. Результаты таких исследований, как правило, чрезвычайно печальны».

Подобных данных в литературе было довольно много, поэтому приходилось практически заново изучать классы фосфорорганических соединений физическими методами.

В эти годы больших результатов в работе добились первые ученики молодого профессора — А. А. Дунин, получивший новый класс эфиров фосфонкарбоновых кислот, и А. А. Иванов, исследовавший величины атомной рефракции фосфора в различных фосфорорганических соединениях.

Время было трудное, но ученый не оставлял мысли о том, что когда-то знаменитая химическая лаборатория снова заявит о себе. И эти времена пришли. Настоящие возможности для работы появились лишь после победы революции в октябре 1917 г.

А. Е. Арбузов в отличие от многих коллег не прекращал научной работы, несмотря на сбои в деятельности Казанского университета, начавшиеся в годы первой мировой войны и экономической разрухи. Еще в годы работы в Новой Александрии он состоял под негласным надзором полиции как профессор левого направления, поддерживающий своим авторитетом революционные настроения студенчества.

Видя главное преступление царского правительства в том, что оно препятствовало народному образованию, А. Е. Арбузов, вопреки всем трудностям времени, не поддается настроениям той части профессуры Казанского университета, которая саботировала все мероприятия

Советской власти и прекратила работу. В феврале 1919 г. он был избран заместителем декана физико-математического факультета. Кроме того, его назначили «руководителем химическими процессами фенолосалицилового завода».

Как уже говорилось, еще в годы первой мировой войны молодому ученому — тогдашнему консультанту завода в очень сложных условиях удалось организовать тонкое производство аспирина, салолла, салициловокислого натрия, ввозимых ранее из Германии. (Большая часть аспирина немедленно пересылалась на фронт.)

Преодолев невероятные для тогдашнего времени трудности, оригинально решив многие проблемы технологии, молодой ученый создал производство важных лекарственных препаратов, которые не уступали по своему качеству немецкому аспирину и даже превосходили швейцарские и американские препараты. При этом, например, очень долго не удавалось получать салициловокислый натр требуемого качества. Продукт нормального качества получился только тогда, когда известные операции стали проводить не в посеребренной, как сначала, а в аппаратуре из чистой красной меди.

В годы разрухи по вполне понятным причинам ощущался острый недостаток сахара. В связи с этим возникла новая задача — хотя бы отчасти удовлетворить эту потребность заменой сахара сахарином. Поэтому в лаборатории органической химии Казанского университета было организовано в достаточно широких масштабах производство сахарина. В то же время ее руководителем был прочитан специальный курс «Химия кухни» и лекция на тему «О сахаре и сахарине».

Когда же на местных кожевенных заводах возникла острая нехватка черной краски — нигрозина, после преодоления затруднений в сырье и многочисленных технических неполадок в лаборатории было налажено производство и этого необходимого промышленности продукта.

В трудные годы пришлось также заниматься делами, имеющими косвенное отношение к химии. Так, для нужд сельского хозяйства было изготовлено 400 лактомеров, т. е. приборов, позволяющих определить удельный вес молока и таким

образом отличить цельное молоко от снятого. Для рыбной промышленности было изготовлено 400 солемеров — приборов, позволяющих определить по удельному весу количество поваренной соли в водных рассолах, необходимых для засолки рыбы.

В 1922 г. профессор А. Е. Арбузов назначен деканом физико-математического факультета, через год избран в правление университета заместителем ректора по учебной работе, а в 1925 г. становится ректором Казанского университета. Его организаторская работа приходится на трудные годы в жизни старейшего университета. Революционные преобразования вызвали перемены в высшем образовании. В студенческие аудитории пришли те, кто были плохо одеты и не всегда накормлены, но молодежь тянулась к знаниям, никого не нужно было заставлять работать в лаборатории.

В мае 1922 г. А. Е. Арбузов представлял Казанскую лабораторию на III Менделеевском съезде химиков, на котором, несмотря на чрезвычайно трудные условия, присутствовало более четырехсот делегатов. На первом общем собрании в большой химической аудитории Петроградского университета председателем съезда был избран Н. Д. Зелинский, почетным председателем — Д. П. Коновалов. Товарищами (заместителями) председателя были избраны А. А. Байков, А. Е. Чичибабин и А. Е. Арбузов.

На этом съезде представителем казанской школы химиков был сделан доклад на тему «О необратимых эндотермических реакциях». В докладе было показано, что могут существовать такие химические реакции, которые не находятся в согласии с так называемым правилом наибольшей работы, предложенным М. Бертло.

После возвращения из Петербурга в Казань ученый продолжил фундаментальные научные исследования каталитических реакций фосфорорганических соединений. В 1926 г. в лаборатории появляются первые аспиранты: его сын — выпускник Казанского института сельского хозяйства и лесоводства Б. А. Арбузов и выпускник Томского университета Г. Х. Камай. Они прошли арбузовскую научную школу и впоследствии просла-

вили отечественную науку своими выдающимися достижениями.

В эти годы в лаборатории исследуются соединения, содержащие асимметрический фосфор и фосфонкарбоновые кислоты. Особое внимание привлёк спорный вопрос органической химии — строение хлорангидрида Бойда.

В 1927 г. А. Е. Арбузов назначается председателем организационного комитета V Менделеевского съезда по чистой и прикладной химии, который состоялся в Казани в июне 1928 г. и был посвящен столетию со дня рождения А. М. Бутлерова.

Председателем съезда, на который собралось более тысячи делегатов, был ученый А. М. Бутлерова академик А. Е. Фаворский. Академики И. А. Каблуков, И. С. Курнаков, В. Е. Тищенко, С. И. Реформатский были избраны товарищами (заместителями) председателя.

Каждый Менделеевский съезд — это не только смотр достижений химической науки, но и определение стратегии ее развития на перспективу. На знамени V Менделеевского съезда были начертаны два имени: Бутлеров и Менделеев. И этим определялась тематика большинства докладов, развивающих идеи творцов теории строения и периодического закона. Для сотен молодых людей, делающих первые шаги в науке, на этом съезде со всей силой прозвучал призыв видных ученых нашей страны обеспечить быстрейшую химизацию народного хозяйства, развитие научных исследований для подъема химической промышленности и сельского хозяйства. Съезд стал заметной вехой в развитии химической науки, он как бы сконцентрировал усилия ученых страны на решении самых неотложных задач химии и химической промышленности. В октябре 1929 г. А. Е. Арбузов стал директором Научно-исследовательского института имени А. М. Бутлерова, созданного во исполнение резолюции V Менделеевского съезда. Это научное учреждение он возглавлял более тридцати лет.

Свои предложения о преобразованиях в высшей школе А. Е. Арбузов изложил в записке «К реформе физмата». Хорошо зная проблемы развивающейся химической промышленности и высшего образования, ученый развивает сформулиро-

ванную в резолюции съезда идею — создать в Казани, в исторически сложившемся химическом центре России, крупный вуз химико-технологического профиля, чтобы сконцентрировать научные и педагогические силы на главном направлении — подготовке инженерных кадров для развивающейся химической промышленности. Опыт работы по заданиям промышленности у химиков Казанского университета к этому времени был накоплен немалый.

Одной из первых задач в этом направлении стали исследования по проблемам организации подсосного промысла и развитию лесохимической промышленности.

В 1925 г. по инициативе Ф. Э. Дзержинского в Москве была созвана I Всероссийская канифольно-терпентинная конференция, на которой докладчиком выступил А. Е. Арбузов. Подсочка хвойных деревьев была признана важнейшей задачей отечественной лесохимии. В 1925 г. А. Е. Арбузов опубликовал обширную статью «Об истечении и химическом составе смол некоторых хвойных». Дипломная работа его сына и ученика Бориса Арбузова была посвящена изучению химического состава сосновой смолы. Страна остро нуждалась в собственном промысле живицы, чтобы не платить золотом французам и американцам за канифоль, скипидар и камфору. Тема была серьезной, а времени для ее выполнения не очень много.

Химия терпенов — один из сложнейших разделов органической химии. В Казанском университете первые работы в этой области были выполнены еще А. М. Бутлеровым. В 1854 г. он защитил докторскую диссертацию на тему «Об эфирных маслах», а через два года опубликовал еще одну статью, где сообщил о результатах изучения отношения монохлоргидрата скипидара к спирту при нагревании и действии на продукты реакции роданистого калия.

В дальнейшем исследования в области химии терпенов продолжил его ученик Ф. М. Флавицкий. В то время техника эксперимента еще не позволяла выделить индивидуальные вещества из смесей эфирных масел, и в номенклатуре терпенов царил невообразимый беспорядок. Сложная картина превращения терпенов проясняется благодаря тончайшим и

глубоко аргументированным опытам, результаты которых были обобщены в докторской диссертации Флавицкого «О некоторых свойствах терпенов и их взаимных отношениях». Этот труд замечателен тем, что множество описанных в то время терпенов было упорядочено и распределено по типам или группам.

Большой вклад в развитие химии терпенов внес ученик А. М. Бутлерова и А. М. Зайцева, выпускник Казанского университета Е. Е. Вагнер. Изящные синтезы (синтезы Вагнера) позволили ему подойти к пониманию строения терпенов, с тем чтобы распутать «клубок противоречий» в их многочисленных превращениях. Вагнеру принадлежит честь открытия таких перегруппировок, результаты которых были непостижимыми на протяжении многих десятилетий. Известный немецкий химик А. Байер признал справедливыми выводы Е. Е. Вагнера о строении терпенов и сообщил о неверности собственных заключений.

Следует отметить и труды другого выпускника Казанского университета, замечательного физико-химика И. И. Канонникова. Его исследования строения камфоры сыграли особую роль в химии терпенов, так как ранее было предложено более сорока различных формул этого вещества, и сделать окончательный вывод представляло большую трудность.

Очень интересные работы были выполнены учеником А. М. Зайцева Е. И. Любарским, предложившим и апробировавшим в лабораторной и заводской практике способ извлечения скипидара и канифоли из сосновых пней. В результате на международной выставке, проходившей в Казани в 1911 г., были представлены отечественные образцы этих продуктов. Благодаря его работам в Чебоксарах был организован завод для переработки пней.

И вот после большого перерыва ученым Казанского университета снова пришлось вернуться к химии и технологии терпенов. Многие зарубежные ученые считали невозможной организацию подсосного промысла в России из-за сурового климата. Необходимо было научиться сначала рационально добывать сосновую смолу, перерабатывать ее, определять экономические затраты, дать рекомендации для организации промысла.

Работы начались с того, что трое студентов во главе с профессором появились на лесной Раифской даче под Казанью и местные старожилы с любопытством наблюдали за старателями живицы. Ее сбор был делом нелегким. Оказалось, что давление смолы в деревьях достигает нескольких атмосфер. Чтобы его измерить, нужен манометр, но специальную конструкцию нашли не сразу. Выручили золотые руки руководителя. Сконструированные им манометры с достаточной точностью измеряли «артериальное» давление сосен. Летом в лесу отбирали пробы, потом в химической лаборатории определяли химический состав летучей и нелетучей частей живицы. За цикл этих исследований Русское физико-химическое общество присвоило Б. А. Арбузову в 1928 г. премию имени А. М. Бутлерова. Химия терпенов стала одним из плодотворных научных направлений, развиваемых Казанской школой химиков.

В эти годы в Казани плодотворно трудился и второй аспирант А. Е. Арбузова. Г. Х. Камай работал как в химии фосфорорганических соединений, так и в новой области элементоорганики — химии мышьякоорганических соединений.

В марте 1932 г. А. Е. Арбузов был избран членом-корреспондентом АН СССР по отделению математических и естественных наук. А. Е. Чичибабин, Н. С. Курнаков, В. А. Кистяковский представили его в члены-корреспонденты. Н. Д. Зелинский, Н. Я. Демьянов и В. С. Гулевич рекомендовали в действительные члены Академии наук, но представление пришло в Президиум АН СССР с опозданием и не рассматривалось.

В 1941 г. в первые же дни войны член-корреспондент АН СССР, заведующий кафедрой органической химии Казанского химико-технологического института, директор Научно-исследовательского химического института при Казанском государственном университете А. Е. Арбузов перестраивает на военный лад всю деятельность возглавляемых им коллективов. Ученые и педагоги были ориентированы на срочный выпуск инженеров для оборонных заводов, на переподготовку кадров, на проведение срочных исследований для нужд фронта.

К началу зимы 1941 г. в Казань было эвакуировано более тридцати академических коллективов, насчитывающих около двух тысяч научных сотрудников. Химики Казанского химико-технологического института наладили в кратчайшие сроки выпуск осветительных ракет, ручных гранат, взрывателей к гранатам и минам и даже кремешков для солдатских зажигалок и термометров для госпиталей — всего 12 наименований продукции для фронта и тыла.

В обязанности А. Е. Арбузова входили лекции, лабораторные исследования, работа в комиссиях, организация быта и общественной жизни эвакуированных ученых. Он был назначен председателем специальной жилищной комиссии АН СССР. Его дом в Школьном переулке стал похожим на настоящее общежитие. Здесь жили семьи А. Е. Арбузова (его сыновей Бориса и Юрия, дочери Ирины), академиков А. Е. Ферсмана и А. Н. Фрумкина.

В мае 1942 г. А. Е. Арбузов был избран действительным членом Академии наук СССР. В его лаборатории выполнялись срочные заказы Государственного оптического института, отделения химических наук АН СССР и многих других организаций. Химики помогали наладить выпуск ответственных материалов для аэрофотосъемок, веществ, необходимых для производства оптических приборов, боеприпасов. За эти работы в 1943 г. А. Е. Арбузов был удостоен Государственной премии II степени и передал ее в фонд обороны.

В преддверии победы ученые работали с удвоенной энергией. В эти годы А. Е. Арбузов уже думал о перспективах развития науки, которые откроются после окончания войны. В сентябре 1944 г. возобновляется деятельность Научно-исследовательского института им. А. М. Бутлерова при Казанском университете. В этом же году ученый составляет проект организации в Казани филиала Академии наук, председателем Президиума которого он назначается в 1945 г.

За заслуги в деле подготовки высококвалифицированных инженерных кадров для оборонных заводов А. Е. Арбузов удостоен в 1944 г. высшей награды Родины — ордена Ленина. В год окончания

войны за выдающиеся научные достижения он удостоивается этой награды во второй раз.

Мирной весной долгожданная победа вернула в лаборатории А. Е. Арбузова его учеников. Они вникают во все организационные вопросы, начиная с капитального ремонта здания и кончая составлением штатных расписаний будущего филиала Академии наук. Благодаря поддержке начальника тыла Советской Армии генерала армии А. В. Хрулева и партийных органов республики в короткое время удалось преодолеть организационные трудности строительства нового здания.

В деятельности Казанского филиала АН СССР во всем чувствовался «арбузовский почерк», т. е., занимаясь организацией и координацией научно-исследовательских программ республики, ученый стремился сочетать практические задачи развития народного хозяйства с фундаментальными научными изысканиями. Основная область его исследований — химия фосфорорганических соединений достигла небывалого расцвета и заявила о себе внедрением в медицину, промышленность, сельское хозяйство.

Тема всей жизни ученого — создание эффективных лекарственных средств. В его личном архиве ученого тысячи писем с благодарностью от тех, кто получил необходимые лекарства. Трудно поверить, что физиологическая активность фосфорорганических соединений еще недавно была неизвестной, и они далеко не сразу попали в арсенал лекарств. Публикация приоритетных работ А. Е. Арбузова и его учеников привела к тому, что химия фосфорорганических соединений начала быстро развиваться во многих странах мира, особенно в Германии. Немецкие химики одними из первых заметили сильное токсическое действие некоторых фосфорорганических соединений, в частности тетраэтилпирофосфата, но одновременно обратили внимание и на то, что подобные соединения обладают сильным контактным инсектицидным действием на многих насекомых-вредителей.

В годы войны результаты исследований немецких химиков были засекреченными (гитлеровцы предполагали использовать некоторые фосфорорганические

соединения в качестве боевых отравляющих веществ), их патенты и статьи появились лишь после разгрома гитлеровской Германии.

После второй мировой войны наблюдается новый подъем в развитии химии фосфорорганических соединений. А. Е. Арбузов направляет всю свою энергию на расширение исследований в этой области, создание токсикологической лаборатории, продвигает внедрение в практику фосфорорганических соединений.

Рос послужной список веществ, которые находили дорогу в практику. Лекарства и экстрагенты, стабилизаторы и инициаторы технологических процессов, пластмассы для будущих космических кораблей и другие вещества с необычными свойствами непрерывно расширяли области применения химии фосфорорганических соединений.

Поражают широта научных интересов и увлеченность А. Е. Арбузова. Многие стороны его научного творчества — яркий пример для учеников и последователей, но об одном увлечении академика следует рассказать особо.

А. Е. Арбузов был талантливым историком науки и много сил и энергии отдавал ее популяризации. Будучи достойным представителем Казанской школы химиков и следуя заветам своих великих предшественников и учителей, он внес весомый вклад в научную разработку истории отечественной и мировой науки. Превращению истории химии в самостоятельную область научных знаний немало содействовали не только труды А. Е. Арбузова, но и его неутомимая исследовательская и организаторская деятельность в качестве председателя комиссии по истории химии Академии наук СССР и первого председателя Советского национального объединения истории и философии естествознания и техники.

Интерес к историческим исследованиям появился у начинающего химика еще в химической лаборатории Казанского университета, где студенты физико-математического факультета, слушая лекции А. М. Зайцева, по традиции, установленной А. М. Бутлеровым, знакомились и с историей развития химии. В своей рекомендации будущему профессору А. Е. Арбузову

А. М. Зайцев подчеркивает, что «литературные занятия должны быть сосредоточены не только на основательном изучении современных фактических и теоретических знаний в области органической химии, но и на ознакомлении с историческим развитием этой науки...». Учитель не мог и предположить, что много лет спустя труды по истории химии питомца Казанского университета представят золотой фонд исследований истории химической науки.

Уже в первой своей значительной работе «О строении фосфористой кислоты и ее производных» А. Е. Арбузов выступает исследователем в области истории химии. Он прослеживает в историческом развитии взгляды на природу фосфористой кислоты и ее производных, анализирует более пятидесяти литературных источников.

Необходимо отметить, что любое исследование, как экспериментальное, так и теоретическое, начинается, как правило, с исторического обзора, с анализа и критического обобщения накопленных ранее научных знаний в той или иной области. При этом вскрытие логической последовательности познания, критический анализ достигнутого являются одной из важных сторон всего исследования. Однако не любое изложение истории развития представлений о тех или иных фактах и явлениях есть научно-историческое исследование. Этими чертами обладает такое исследование, в котором проявляются границы завершенности, когда в нем выявлены внутренняя причинная связь, установлен характер законов и этапы развития идей и теорий, положенных в основу.

А. Е. Арбузов неутомимо трудился, разрабатывая научное наследие таких корифеев химии, как М. В. Ломоносов, Н. Н. Зинин, А. М. Бутлеров, Д. И. Менделеев, С. В. Лебедев, и многих, многих других.

Еще в 1928 г. на V Менделеевском съезде было решено приступить к разработке научного наследия великого русского ученого А. М. Бутлерова. Много сил и энергии отдал этому важному делу А. Е. Арбузов, будучи председателем комиссии по истории химии АН СССР. Его яркая публичная лекция о А. М. Бутлерове стала достоянием многомиллион-

ной читательской аудитории как в нашей стране, так и за рубежом, была переведена на английский, немецкий, польский, китайский языки.

Лекции по истории химии, которые А. Е. Арбузов читал в Казанском университете и Химико-технологическом институте, всегда привлекали большую аудиторию слушателей как химических, так и технических факультетов. Их успех во многом объяснялся тем, что их автор хорошо знал многих выдающихся деятелей отечественной науки, со многими из них он встречался лично или имел обширную переписку.

Воспоминания о А. Е. Фаворском, С. В. Лебедеве, Д. И. Менделееве, о менделеевских съездах, участником которых был А. Е. Арбузов, написаны им живо и ярко, они воспроизводят картины прошлого развития науки нашей страны. В «Кратком очерке развития органической химии в России» им дана обширная картина зарождения научных школ дореволюционного и советского периода, проанализирована научная деятельность более пятидесяти химиков-органиков. Эта большая работа ученого была с интересом встречена химиками как в нашей стране, так и за ее пределами и неоднократно переиздавалась.

Неутомимый пропагандист истории науки и ее достижений, тонкий ценитель исследовательского труда в области истории естествознания А. Е. Арбузов существенно обогатил фонды уникального химического музея и Научно-исследовательского института им. А. М. Бутлерова при Казанском государственном университете. Бережно хранятся здесь драгоценные реликвии, связанные с именами Н. Н. Зинина, К. К. Клауса, А. М. Бутлерова, А. М. Зайцева и многих других ученых.

Выступая на совещании по истории отечественной химии, А. Е. Арбузов в 1948 г. говорил: «Знание истории нашей Родины, знание истории развития отечественной науки и культуры дают нам возможность лучше осознать и определить ту великую роль, которую народы Советского Союза играли и играют в развитии цивилизации всего человечества». И призывая советских химиков к разработке вопросов истории отечественной науки, ученый показывал яркий при-



мер уважительного отношения к прошлому науки, которое лучше помогает понять настоящее и позволяет заглянуть в будущее.

Активная общественная деятельность А. Е. Арбузова характерна для всех периодов его научной деятельности. Он никогда не замыкался в рамках исследований. Поэтому, выступая инициатором многих ценных начинаний, он вносил в них своеобразие и неповторимость.

Несмотря на занятость научной и организационной работой, А. Е. Арбузов в течение 20 лет активно выполнял обязанности депутата Верховного Совета СССР и как старейший депутат открывал его сессию. Люди шли к нему с повседневными заботами и нуждами и всегда находили поддержку. Активная общественная деятельность ученого привлекала к нему и учеников, которые видели в нем энтузиаста, человека, романтически увлекающего своей наукой, своим личным примером. Именно эта одержимость позволяла находить таланты в студенческой среде, привлекать в науку молодежь, создавая научную школу. По свидетельству многочисленных учеников, руководитель этой научной школы сам был человеком-легендой, прошедшим неповторимый путь в науке. Требования в школе Арбузова были самыми высокими. Прикнудить к этой школе — большая честь.

А. Е. Арбузов считал, что понятия Ученый и Гражданин неотделимы, потому что понятие гражданственности ученого прежде всего определяется его общественной активностью. Ученый, ограничивающийся рамками своих научных интересов, объективно оказывается вне общества. Вот почему он сам, ведя напряженную общественную работу, неутомимо пропагандировал идеи химизации народного хозяйства, работал по многим заданиям промышленности, проводил в жизнь передовые методы в подготовке инженерных кадров.

А. Е. Арбузов обладал уникальным почерком научной и педагогической работы. Он привлекал к себе молодежь и создал всемирно известную школу химиков-фосфороргаников.

Основные черты этой школы — истинная преданность высоким идеалам науки и гражданская честность. Личный при-

мер учителя был главным фактором в эстафете передачи научного и жизненного опыта молодым сотоварищам по науке.

## ИМЕННАЯ РЕАКЦИЯ

Еще с прошлого века в химической науке установилась добрая традиция присваивать наиболее общим и оригинальным реакциям имена их авторов. «Персональная» реакция — это знак всеобщего признания и высокая награда для ученого. Химикам известно несколько сотен именных реакций. Каждая из них — знаменательная веха в развитии органической химии. Но даже в списке именных реакций есть звезды первой величины, оказавшие революционное влияние на развитие целых направлений в органической химии. Именно такое почетное место по праву и занимает реакция Арбузова, без которой немислимо себе представить современную химию фосфорорганических соединений. Без преувеличения можно считать, что монументальное здание химии органических соединений фосфора построено на фундаменте, имя которому — реакция Арбузова.

Уже более 80 лет на страницах периодических научных изданий тысячи раз повторяются «перегруппировка Арбузова», «изомеризация Арбузова», «реакция Арбузова» — синонимы одного и того же открытия. Мы пока не располагаем данными, какая работа в химии фосфорорганических соединений является наиболее цитируемой. Берем на себя смелость предположить, что такой работой является магистерская диссертация А. Е. Арбузова «О строении фосфористой кислоты и ее производных». В этой работе было описано превращение триалкилфосфитов под влиянием галоидных алкилов в алкилфосфонаты. Именно эта работа дала мировой химической науке реакцию с неисчерпаемыми синтетическими возможностями.

В химии, как и в любой другой науке, значимость достигаемого результата во многом определяется постановкой задачи, стратегией и тактикой ее реализации. Вспомним, каким путем автор пришел к своему выдающемуся открытию.

Как уже говорилось, после окончания Казанского университета Александр Арбузов волею судьбы оказался ассистентом кафедры органической химии и химического сельскохозяйственного анализа Новоалександрийского института сельского хозяйства и лесоводства.

За плечами у молодого химика была всего лишь одна студенческая научная работа, правда, выполненная под руководством профессора А. М. Зайцева — ученика знаменитого А. М. Бутлерова. Не было опыта, не было наставников и помощников, не было достаточно оборудованной лаборатории. Но были гордое чувство воспитанника знаменитой Казанской химической школы и страстное желание заняться настоящим делом.

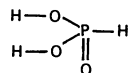
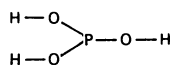
Давно установилась традиция, которая сохранилась и до настоящих дней, что вступающий в науку первые исследования выполняет по заданию старшего по званию (научного руководителя). Как долго исследователь будет реализовывать чужие идеи, зависит от него самого. Право на самостоятельную постановку научной задачи надо доказать. Умение поставить научную задачу — показатель научной зрелости исследователя. Молодой ассистент оказался в условиях научного «вакуума», так как его непосредственный руководитель профессор Ф. Ф. Селиванов сам признал, что в наставники ему не годится. В этих условиях требовалась глубокая устремленность к научным изысканиям, чтобы самому себе определить тематику исследований.

Хотя свой выбор молодой ученый сделал совершенно самостоятельно, тем не менее, по его же признанию, в то время он находился под сильным влиянием идей двух великих русских химиков — А. М. Бутлерова и Д. И. Менделеева, перед гением которых он преклонялся всю жизнь, считая их своими кумирами. Первоначальный импульс и моральные силы он черпает из источников бутлеровской школы, воспитанником которой являлся.

Следует отметить, что к концу XIX в. теория химического строения А. М. Бутлерова применительно к чисто углеродистым соединениям получила всеобщее признание. Однако высказывалось со-

мнение в продуктивности этой теории, например, в области химии соединений, содержащих атомы переменной валентности. Александр Арбузов был сторонником мнения А. М. Бутлерова, который считал различным химическое строение соединений с разным насыщением единиц сродства (валентности) одного и того же атома. Для того чтобы такая точка зрения утвердилась, нужны были серьезные доказательства.

По воспоминаниям самого А. Е. Арбузова, еще готовясь к магистерским экзаменам и изучая «Основы химии» Д. И. Менделеева, он обратил внимание на одну научную проблему, показавшуюся ему интересной и практически не разработанной: строение фосфористой кислоты и ее органических производных. Отправным пунктом проблемы явилась переменная валентность фосфора. Последнее позволило предполагать, что в молекулу фосфористой кислоты может входить трех-или пятивалентный фосфор.



Кислота, соответствующая первой структуре, трехосновна, во втором случае — двухосновна.

Химики того времени во взглядах на строение фосфористой кислоты придерживались разных точек зрения, хотя и не имели убедительных доводов в пользу конкретной структуры. Глубокий анализ литературы по данному вопросу, проведенный А. Е. Арбузовым, не внес какой-либо ясности. Не прошел мимо него и тот факт, что почти все исследователи пытались решить вопрос через неорганические производные фосфора.

Осенью 1902 г. молодой ученый выдвинул оригинальную идею — решать вопрос о строении фосфористой кислоты через ее органические производные. И, как показало будущее, именно это предопределило успех автора. Можно отметить, что эта идея — изучать принципиальные вопросы химии элементов-неорганогенов через их органические производные — позднее была успешно использована многими химиками-элементоорганиками.

Начиная исследование в области, представляющей собой клубок противоречий, надо было тщательно проанализировать выводы работ предшественников, среди которых были очень авторитетные химики того времени. Одной из наиболее важных причин их неудач оказалось недостаточное внимание к чистоте препаратов: ни один из предшественников не сумел приготовить чистых эфиров фосфористой кислоты. Под видом этих соединений, как позднее выяснилось, описывались смеси неопределенного состава.

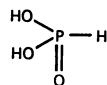
И первое, с чего начал А. Е. Арбузов,— это разработка препаративных методов получения индивидуально чистых эфиров фосфористой кислоты и поиск надежных тестов, позволяющих строго различать производные трех- и пятивалентного фосфора. Были разработаны методика синтеза полных алкиловых эфиров фосфористой кислоты действием треххлористого фосфора на алкоголяты спиртов, а также оригинальная методика получения последних. При этом отмечалась необходимость удаления остатков спирта из алкоголята. В дальнейшем было показано, почему невозможно получить средние эфиры действием спиртов на треххлористый фосфор. Кроме того, для очистки триалкилфосфитов была введена перегонка под вакуумом.

Указанные экспериментальные подходы позволили впервые синтезировать средние эфиры фосфористой кислоты в чистом состоянии. В результате было показано, что препараты средних фосфитов, получаемые предшественниками, были загрязнены кислыми фосфитами и эфирами фосфорной кислоты. А в некоторых случаях кислые эфиры фосфористой кислоты были приняты за средние.

Успешно продвигалась работа по поиску универсального реактива для распознавания производных трех- и пятивалентного фосфора. После настойчивых поисков было найдено, что полные эфиры фосфористой кислоты (начиная с ранее известного фенилового эфира, а затем все синтезированные триалкиловые эфиры) реагируют с однокислотными солями меди, образуя характерные продукты присоединения. Именно однокислотным солям меди суждено было стать тонким инструментом для распознавания и от-

личия соединений трехвалентного фосфора от соединений пятивалентного.

Все несомненные производные пятивалентного фосфора при взаимодействии с однокислотными солями меди продуктов присоединения не образовывали, что позволило сделать заключение о строении фосфористой кислоты и ее производных: так как кислые эфиры фосфористой кислоты и сама фосфористая кислота ни при обыкновенной температуре, ни при нагревании в соединение с однокислотными солями меди не вступают, то поэтому эти соединения должны быть отнесены к производным пятиатомного фосфора. Следовательно, они должны иметь следующее строение.



Строго установленный экспериментальный факт дает право сделать еще одно очень важное заключение: соединения с гидроксильной группой при трехатомном фосфоре не способны к существованию, в условиях же их образования превращаются в изомерные им производные пятивалентного фосфора. Поведение таких соединений уместно сравнить с известной в органической химии изомеризацией енолов в соответствующие карбонильные соединения (альдегиды или кетоны).



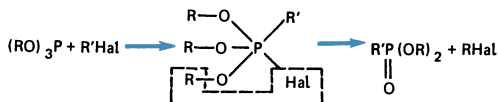
Таким образом, вопрос о строении фосфористой кислоты и ее производных решен: сама кислота и ее кислые эфиры имеют структуру, включающую пятивалентный фосфор, полные эфиры — производные трехвалентного фосфора. Приведенный экспериментальный материал показывает торжество теории химического строения и в тех случаях, когда элемент не обладает постоянной валентностью.

Казалось бы, можно поставить точку. Но не менее важным вопросом становилось выяснение обстоятельств, при которых из соединений трехвалентного фосфора (например, треххлористого фосфора) при действии на них воды или спиртов получаются соединения пятивалентного фосфора. Интуитивно ученый чувствовал, что синтезированные им триалкиловые эфиры фосфористой кислоты являются ключом к разгадке новых тайн. И интуиция его не обманула.

Предстояло сделать еще один шаг к раскрытию строения производных фосфористой кислоты. Этим шагом было открытие фундаментальной реакции в химии органических производных фосфора, получившей имя ее автора.

**Классический вариант реакции Арбузова.** Получив в чистом виде полные эфиры фосфористой кислоты, А. Е. Арбузов решил изучить их поведение в присутствии галоидных алкилов. Почему именно галоидных алкилов? Потому что следы галоидных алкилов, как правило, получались у всех предшественников в процессе синтеза эфиров фосфористой кислоты.

Оказалось, что при действии галоидных алкилов на полные эфиры фосфористой кислоты последние в мягких условиях превращаются в эфиры алкилфосфоновых кислот, содержащие пятивалентный фосфор. Автором была предложена и экспериментально доказана двухстадийная схема реакции.



Данная реакция получила название перегруппировки Арбузова или арбузовской изомеризации. Действительно, если радикалы взятых в реакцию галоидного алкила и в эфирных группах исходного фосфита одинаковы, то конечный продукт — алкилфосфонат — является изомером исходного фосфита. Если учесть, что для такого превращения требуются лишь каталитические количества галоидного алкила, то говорить об изомеризации вполне правомерно. Однако таких примеров немного. В подавляющем

большинстве случаев присоединяемый к атому фосфора с помощью органического галогенида радикал отличается от отщепляющегося от эфирной группы, и конечный продукт реакции не является изомерным исходному эфиру трехвалентного фосфора. Естественно, что в этом случае надо брать равномолекулярное или даже несколько большее количество органического галогенида.

В последние десятилетия термин «перегруппировка Арбузова» все чаще стал заменяться термином «реакция Арбузова», так как не всякое превращение, наблюдаемое в рамках этой реакции (в нынешней широкой трактовке), вписывается в понятие перегруппировки в органической химии. Поэтому при дальнейшем изложении материала мы будем пользоваться более современным термином «реакция Арбузова», хотя до сих пор в научной литературе еще употребляют прежний термин.

Обсуждая вопросы терминологии, мы перешагнули через отрезок времени в восемь десятилетий. Возвратимся к дням рождения именной реакции и конспективно отметим наиболее важные вехи ее развития.

В 1905 г. в Петербурге выходит монография А. Е. Арбузова «О строении фосфористой кислоты и ее производных», в которой изложены результаты экспериментальных исследований автора по синтезу, изучению структуры эфиров фосфористой кислоты и вновь найденной реакции, которой суждено было стать фундаментальной в химии фосфорорганических соединений. Работа молодого химика становится достоянием широкой научной общественности. В этом же году в Казанском университете он защищает эту работу как магистерскую диссертацию.

История науки знает немало выдающихся открытий, однако не всегда их признание проходило гладко. В этом плане реакция Арбузова повезло. Работа сразу была признана выдающейся. Автор получает много восторженных отзывов от очень авторитетных химиков. Русское физико-химическое общество удостоило А. Е. Арбузова в 1906 г. за упомянутую работу премии имени Н. Н. Зинина и А. А. Воскресенского, которая присуждалась раз в 4 года за наиболее

значительные работы в области химии. Работа быстро получила единодушное признание. Видимо, все было столь очевидным, убедительным.

Похвалы не вскружили голову молодому ученому. Впереди был длинный тернистый путь научных исканий. Так началось, по словам А. Е. Арбузова, его путешествие в страну органических производных фосфора, которое продолжалось более 60 лет. Как мы видим, он нашел магистральное направление своих исследований и ни разу с него не свернул.

Изучение реакции Арбузова пошло вширь и вглубь — за счет расширения границ ее применимости и исследования ее механизма. Прежде всего следует отметить, что докторская диссертация А. Е. Арбузова «О явлениях катализа в области превращений некоторых соединений фосфора» целиком посвящена этой реакции. В дальнейшем к этим исследованиям подключились представители всех мировых школ по фосфорорганике. Однако наиболее весомый вклад в ее развитие внесли сам автор и созданная им Казанская школа химиков-фосфороргаников.

Накопление фактического материала протекало за счет вовлечения в реакцию Арбузова всевозможных производных кислот трехвалентного фосфора, имеющих эфирную природу, — это производные фосфористой кислоты, алкил- и арилфосфонистых, диалкил-, диарил-, алкиларилфосфонистых, пирофосфористой, смешанные ангидриды с фрагментом, включающие трехвалентный фосфор, и др. Очень широко варьировалась природа органического галогенида за счет разной природы галогена (хлор, бром, йод) и различий в структуре самого радикала. И хотя изменение структуры всегда отражается на свойствах — в этом одно из наиболее фундаментальных положений органической химии, в целом было констатировано, что реакция Арбузова имеет общий характер и протекает в соответствии со схемой, предложенной автором.

Большой экспериментальный материал, накопленный при изучении реакции, позволил глубоко развить представления о ее механизме. Двухстадийная схема реакции, предложенная автором еще в

1905 г., в последующем была подтверждена им самим и другими исследователями. Лучшим химическим доказательством образования промежуточных продуктов явилось их выделение и последующий распад в соответствии со второй фазой реакции. Выделить промежуточный продукт реакции удается в отдельных редких случаях, поэтому к изучению механизма реакции широко привлекались и физические методы.

Природа промежуточных продуктов сложна — они могут представлять собой целую гамму структур с различной степенью полярности — от ионной (в слоях квазифосфониевого основания) до ковалентной.

В центре внимания оставался вопрос о природе первой и второй стадий реакций и о соотношении их скоростей. Первая стадия — присоединение органического галогенида к эфиру трехвалентного фосфора не вызывала разногласий. Большинство авторов рассматривали ее как реакцию бимолекулярного нуклеофильного замещения второго порядка. О природе второй стадии реакции — разложении промежуточного продукта присоединения высказывались различные мнения. Скорее всего, здесь единого мнения не будет, так как имеющиеся данные указывают на возможность протекания реакции по разным механизмам. Нет единого мнения и о соотношении скоростей первой и второй стадии, хотя большинство исследователей определяющей стадией считают первую.

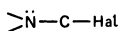
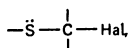
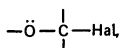
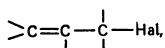
Если не вдаваться в детали, суммируя сказанное, можно констатировать, что механизм реакции, данный А. Е. Арбузовым в начале века, в принципе остается верным.

Хотя многообразие вариантов реакции Арбузова определяется как природой эфира  $P(III)$ , так и органического галогенида, все же следует признать, что интенсивное накопление экспериментального материала и стремительное расширение границ применимости реакции в большей мере определяют природой реагента. Оказывается, последний может и не содержать галогена, но об этом чуть ниже.

**Галоген- и псевдогалогенфосфиты в реакции Арбузова.** В процессе длитель-



ного изучения реакций Арбузова был сформулирован ряд обобщений, связывающих влияние структуры исходного эфира трехвалентного фосфора и галогенсодержащего реагента на легкость (и возможность) протекания между ними реакции. Активность производного трехвалентного фосфора зависит от величины электронной плотности (подвижности неподеленной электронной пары) на атоме фосфора. Электронодонорные заместители у атома фосфора, увеличивая электронную плотность на нем, повышают реакционную способность этих соединений с галогенсодержащими соединениями, относящимися к группе электрофильных реагентов. Электроноакцепторные заместители, снижая электронную плотность на атоме фосфора, будут затруднять протекание реакции. В случае, если электроноакцепторное влияние заместителя значительно, реакция может протекать с крайне малой скоростью или вообще не протекать. В ряде случаев низкую активность эфира трехвалентного фосфора в реакции Арбузова можно компенсировать повышенной активностью галогенопроизводного. Активность последних определяется легкостью разрыва связи углерод—галоген. Если атом углерода, связанный с галогеном, имеет также связи с  $\pi$ -электронной группировкой или с гетероатомами, содержащими неподеленные пары, то галоген в таких соединениях будет характеризоваться повышенной активностью. Ниже приведены типы соединений с активированной связью углерод—галоген.



Нуклеофильная активность атома фосфора в галогенфосфитах и галогенфосфонитах по сравнению с полными эфи-

рами трехвалентного фосфора резко понижена. Поэтому прошло более 50 лет после открытия реакции Арбузова, прежде чем эти соединения, содержащие в качестве заместителя группы  $-OR$ ,  $-CH_3$ ,  $N(CH_3)_2$ , были введены в реакцию. Естественно, что их партнерами в этой реакции были очень активные галогениды (йодистый метил,  $\alpha$ -галогеноэфиры,  $\alpha$ -хлортиоэфиры,  $\alpha$ -галогеноамиды).

С  $\alpha$ -хлорэфирами по схеме реакции Арбузова могут реагировать не только моно-, но и дигалогенфосфиты (в присутствии катализатора—трихлорида железа).



Подобным образом с активными алкилгалогенидами (алкилиодиды,  $\alpha$ -хлорэфиры) вступают в реакцию Арбузова псевдогалогенфосфиты — диалкилиантофосфиты  $(RO)_2PCN$ , диалкилизотиофосфиты  $(RO)_2PNCN$ , алкилдиизотиофосфиты  $ROP(NCO)_2$ .

Вовлечение в реакцию Арбузова галоген- и псевдогалогенфосфитов позволяет получать производные пятивалентного фосфора, содержащие у атома фосфора высокореакционноспособные группы — галоген- и дигалогенангидриды, моно- и диизотиоанаты, нитрилы. Последние представляют большой интерес для синтетической химии фосфорорганических соединений.

**Путь синтеза функционально замещенных органических соединений фосфора.** А. Е. Арбузов первым оценил возможности открытой им реакции для присоединения к фосфору любых органических фрагментов как универсального метода направленного синтеза его органических производных. Проиллюстрируем сказан-

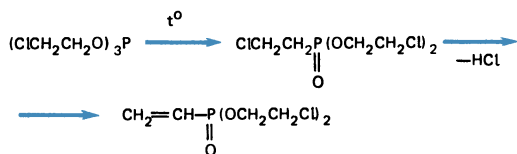
ное несколькими примерами синтеза функционально замещенных производных.

Первый шаг в этом направлении сделал автор реакции. Взаимодействием эфиров галогензамещенных кислот с триалкилфосфитами получены эфиры фосфонкарбоновых кислот.



Последние содержат метиленовое звено ( $—CH_2—$ ) между карбоалкоксильной ( $—CCOR$ ) и фосфорильной ( $—P=O$ ) группами и в реакционном отношении оказались аналогами ацетоуксусного эфира. Это открывало путь к получению самых разнообразных фосфорорганических соединений по методам, аналогичным тем, которые применяются в классических синтезах на основе ацетоуксусного эфира.

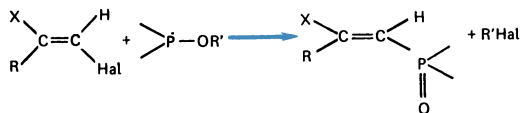
Реакция Арбузова оказалась удобной для синтеза органических соединений фосфора, содержащих активные функциональные группы. Так, эфиры фосфористой кислоты, содержащие атомы галогена в эфирных радикалах, при нагревании или перегонке претерпевают внутримолекулярную изомеризацию. Получающиеся галогеналкилфосфонаты дегидрогалогенированием могут быть превращены в непредельные производные.



Последние могут быть вовлечены во все реакции, характерные для непредельных углеводородов. Таким образом, реакция Арбузова явилась началом в серии многостадийных превращений.

Через непредельные соединения, используя известные приемы органической химии, можно осуществить синтез самых разнообразных функционально замещенных производных, а также фосфорилированных высокомолекулярных сое-

динений. Синтез непредельных фосфорорганических производных с помощью реакции Арбузова осуществляется довольно часто, однако особый интерес представляет введение в реакцию непредельных галогенидов, содержащих галоген при двойной связи. В этом случае осуществляется непосредственный синтез соединений с атомом фосфора при ненасыщенном центре. Первоначально в реакцию были введены  $\omega$ -бромстиролы, затем другие замещенные галогенэтилены с электроакцепторными группами (X), активирующими винильное положение галогена.



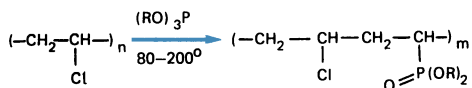
Другие случаи вовлечения винилгалогенидов в реакцию Арбузова приведены ниже (осуществление реакции в условиях гомолитического механизма).

В реакцию Арбузова успешно вовлекаются ацетиленгалогениды.

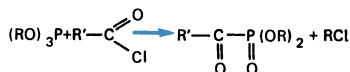


Дигалогензамещенные ацетилены в зависимости от соотношения реагентов могут образовывать моно- и дифосфорилированные ацетилены. Последующие реакции ацетиленфосфонатов с участием тройной связи дают возможность синтезировать разнообразные непредельные и насыщенные функциональные производные фосфорорганических соединений.

Есть много путей введения фосфора в молекулы высокомолекулярных соединений. Один из них — прямое фосфорилирование карбоцепных полимеров с помощью реакции Арбузова. Примером может служить взаимодействие триэтилфосфита с поливинилхлоридом.

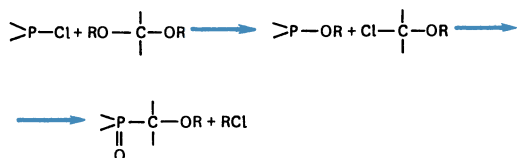


Одним из ранних примеров синтеза фосфорилированных карбонильных соединений является реакция триалкилфосфитов с хлорангидридами карбоновых кислот.



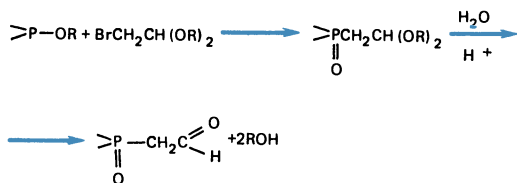
Образующиеся  $\alpha$ -кетофосфонаты (ацилфосфонаты) вступают в большинство реакций, характерных для кетонов.

В ряде случаев исходные эфир трехвалентного фосфора и органический галогенид образуются в результате первичных обменных процессов с последующим их взаимодействием по схеме реакции Арбузова. К подобным реакциям относится взаимодействие галогенидов кислот трехвалентного фосфора с ацетальми, кеталами, ортоэфирами.

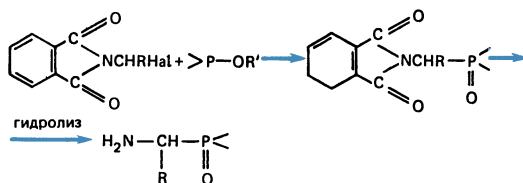


Таким путем удастся вовлечь в реакцию Арбузова малоустойчивые галогеноэфиры, например хлорформаль.

В случаях, когда реагент содержит несколько электрофильных центров, каждый из которых может реагировать с производными трехвалентного фосфора, реакция будет протекать неоднозначно. Для того чтобы направить течение реакции в желаемом направлении, одну из групп необходимо защищать. Такими приемами широко пользуются в органической химии. В качестве примера таких реакций приведем синтез фосфорилированных альдегидов через соответствующие ацетали (ацетальная группа предотвращает течение реакции по карбонильному фрагменту молекулы).



Синтез фосфорилированных аминов через фталимидные производные также является примером реакций, осуществляемых с защитой функциональной группы.



Приведенные примеры показывают, что реакция Арбузова является удобным инструментом для синтеза функционально замещенных фосфорорганических соединений. Здесь используются методы фосфорорганики в комбинации с приемами, давно известными в органической химии.

**Новые виды реакции Арбузова.** В начале 50-х годов было обнаружено, что взаимодействие эфиров трехвалентного фосфора с  $\alpha$ -галогенкарбонильными соединениями (альдегидами и кетонами) протекает с образованием соединений пентавалентного фосфора, однако новой фосфоруглеродной связи при этом не образуется. В случае реакций с фосфитами образуются соответствующие непредельные фосфаты.



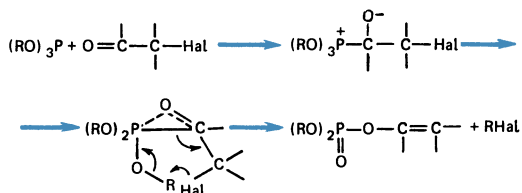
Эта реакция получила название реакции Перкова. Она часто протекает параллельно реакции Арбузова как конкурирующая. В научной литературе появилось выражение «аномальное течение реакции Арбузова», так как во всех ранее описанных примерах осуществлялся перенос радикала от органического галогенида к атому фосфора.

Когда внимательно рассмотрели примеры реакции Перкова, то пришли к заключению, что никаких аномалий здесь нет. Все дело в том, что реагент имеет два выраженных электрофильных центра: углерод, связанный с галогеном, и углерод карбонильной группы. И соот-



ветственно этому реакция может протекать в двух направлениях, ни одно из которых нельзя рассматривать аномальным.

До сих пор нет единого взгляда на механизм реакции Перкова, однако наиболее обоснованно выглядит атака атома углерода карбонильной группы триалкилфосфитом, что приводит к образованию промежуточного продукта присоединения (биполярного иона). Последующая атака карбонильным кислородом атома фосфора ведет к получению  $\alpha$ -окиси, которая распадается по системе сопряженных простых связей.

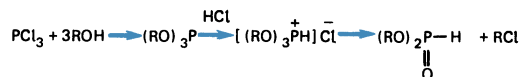


Таким образом, реакция Перкова вписывается в общую схему реакции Арбузова (нуклеофильная атака атома фосфора на электрофильный центр, образование продукта присоединения и его последующий распад) и ее следует рассматривать как частный случай или новый вид этой реакции.

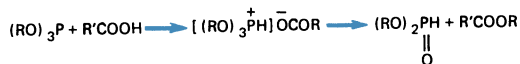
Рассмотренный пример показывает, что органические галогениды, содержащие наряду с атомами галогена другие активные группы, могут реагировать с эфирами трехвалентного фосфора с образованием продуктов, структурно отличающихся от ожидаемых по схеме классической реакции Арбузова. Список же электрофильных реагентов практически не ограничен, причем многие из них вообще не содержат атома галогена. Как трактовать их реакции с эфирами трехвалентного фосфора? Накопленный экспериментальный материал показывает, что практически все реакции производных фосфора с электрофильными реагентами могут быть рассмотрены в рамках реакции Арбузова (как ее новые виды). Ввиду многообразия реагентов, вступающих в реакции с соединениями трехвалентного фосфора, механизмы их протекания неоднозначны.

Тем не менее многие из этих реакций осуществляются по схемам, аналогичным или близким к предложенным для классической реакции Арбузова, и могут рассматриваться как ее разновидности.

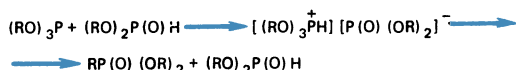
Изучение этих реакций за последние 30 лет стало одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений в химии фосфорорганических соединений. Однако начало этих исследований исходит от магистерской диссертации А. Е. Арбузова. Достаточно вспомнить, как он объяснял, почему нельзя получить полный фосфит обработкой треххлористого фосфора спиртом (выделяющийся хлористый водород вступает в реакцию с образующимся полным фосфитом, переводя его в кислый фосфит).



Аналогичным образом с полными фосфитами реагируют карбоновые кислоты.



Взаимодействие кислых фосфитов с триалкилфосфитами приводит к образованию эфиров фосфоновых кислот.

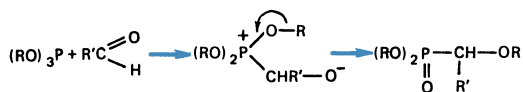


С такой возможностью всегда приходится считаться при очистке полных фосфитов от их постоянного спутника — кислых фосфитов.

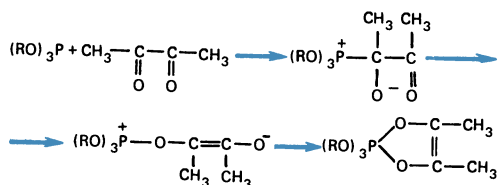
В серии рассматриваемых реакций (новых видов реакции Арбузова) особенно большое число исследований выполнено по изучению взаимодействия производных кислот трехвалентного фосфора с различными карбонилсодержащими соединениями. Большинство из них, несмотря на свою специфичность, описывается общей двухстадийной схемой с реализацией ее первой или обеих фаз.

Так, взаимодействие полных фосфи-

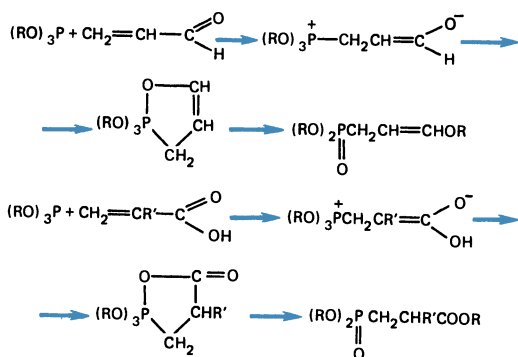
тов с альдегидами приводит к образованию в качестве конечных продуктов  $\alpha$ -алкоксиалкилфосфатов. (На ход реакции большое влияние оказывает природа альдегида и соотношение реагентов.)



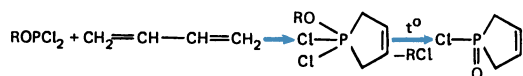
Своеобразно реагируют с фосфитами  $\alpha$ -дикетоны.



Реакции фосфитов с  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельными альдегидами и кислотами приводят к образованию соответственно фосфорилированных еноловых эфиров и  $\beta$ -фосфонкарбоновых кислот. Схемы реакций характеризуются значительной аналогией.



Не имея возможности обилие разноплановых реакций представить в виде обобщенной схемы, мы привели отдельные наиболее характерные примеры новых видов реакции Арбузова. В заключение приведем еще один пример своеобразного течения реакции. Алкилди-хлорфосфиты присоединяются к дивинилу, при нагревании продукт присоединения отщепляет галоидный алкил в соответствии со второй стадией реакции Арбузова.



Приведенное даже весьма ограниченное число примеров показывает, насколько широко раздвинулись границы применимости реакции Арбузова. Ее синтетические возможности не исчерпаны, она сохраняет большие потенциальные возможности для будущего развития химии фосфорорганических соединений.

**Реакция Арбузова в условиях гомолитического механизма.** По характеру разрыва химических связей в процессе химических реакций (этим определяется природа активных частиц, принимающих участие в элементарном акте) органические реакции подразделяются на гетеролитические (ионные) и гомолитические (радикальные).

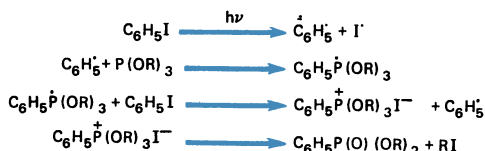


Большинство реакций в химии фосфорорганических соединений протекает по гомолитическому механизму. Именно в результате изучения этих реакций были заложены основы этого раздела химии. Гомолитическая химия соединений фосфора утвердилась значительно позже. Тем не менее ее успехи в настоящее время позволили существенно модифицировать многие синтетические реакции, особенно это относится к синтезу функционально замещенных соединений фосфора. Для того чтобы направить реакцию в русло гомолитического взаимодействия, необходимо вводить в систему вещества, легко генерирующие свободные радикалы (чаще органические пероксиды), или инициировать процесс видимым ультрафиолетовым облучением, радиохимически.

Основная реакция в химии фосфорорганических соединений — реакция Арбузова также может протекать с помощью гомолитических превращений. Последние часто позволяют осуществить реакцию в тех случаях, когда она не идет в обычных условиях (например, с малоактивными галогенопроизводными).

ми — арилгалогенидами, винилгалогенидами, перфторалкилиодидами и др.). Ниже приводятся наиболее характерные примеры гомолитической реакции Арбузова.

Фотохимическая реакция арилиодидов с триалкилфосфитами приводит к образованию с удовлетворительными выходами соответствующих диалкиларилфосфонатов.



Фенильный радикал, образующийся при фотодиссоциации йодбензола, атакует молекулу триалкилфосфита, результатом чего является рождение фосфорцентрированного (фосфоранильного) радикала. Взаимодействие последнего с йодбензолом приводит к образованию характерного для реакции Арбузова промежуточного продукта квазифосфониевой структуры, диалкилирование которого по схеме второй стадии является заключительным этапом этой реакции.

Выделяющийся галоидный алкил, как и при проведении реакции в обычных условиях, также может вызывать конкурирующее образование алкилфосфоната. Для того чтобы направить реакцию в сторону образования арилфосфоната или хотя бы сделать это направление преимущественным, рекомендуются понижение температуры и введение значительного избытка исходного фосфита.

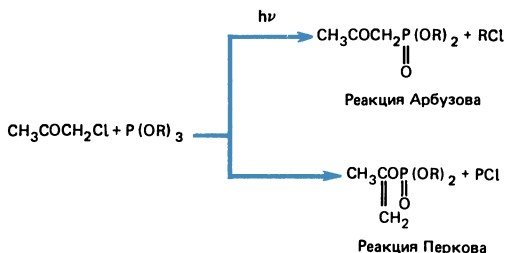
Аналогично йодбензолу в гомолитическую реакцию Арбузова успешно вовлечены многие замещенные в ядре арилгалогениды. Выход замещенных арилфосфонатов весьма высокий.



Аналогичной схемой описывается взаимодействие с триалкилфосфитами галогенопроизводных нафталина, фурана, тиафена. Важным достоинством

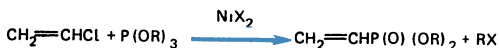
гомолитической реакции Арбузова является также то обстоятельство, что одновременно с образованием связи Р—С в молекулы фосфорорганических соединений можно вводить активные функциональные группы. В приведенном выше уравнении реакции заместителями могут служить группы —ОН, —NH<sub>2</sub>, —СНО и др.

В ряде случаев гомолитический механизм может направлять процесс по схеме реакции Арбузова, тогда как в обычных условиях взаимодействие протекает в другом направлении. Так, хлорацетон как α-галоидкарбонильное соединение в обычных условиях реагирует с триалкилфосфитами по схеме реакции Перкова с образованием диалкилизопропенилфосфата. При фотолизе смеси хлорацетона с триалкилфосфитом протекает реакция Арбузова с образованием ацетонилфосфоната.



Это еще один удачный пример применения гомолитической реакции Арбузова для синтеза функционально замещенных фосфорорганических соединений.

Часто для стимулирования реакции арил- и винилгалогенидов (хлоридов, бромидов) с триалкилфосфитами применяют катализаторы (бронза, галогениды никеля).

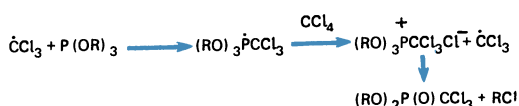


Для данных реакций также предложен гомолитический механизм. Роль катализатора — генерация свободного радикала. Так, арильные радикалы генерируются в результате одноэлектронного переноса с атома меди на молекулу арилгалогенида.



Дальнейшие превращения с участием свободного радикала и триалкилфосфита рассмотрены выше.

В ряде случаев течение реакции по гомолитическому механизму может быть обусловлено природой реагента, и не требуется специальных условий, благоприятствующих гомолитическим реакциям. Так, для реакции четыреххлористого углерода с триалкилфосфитами также принят гомолитический механизм. Образующийся фосфорцентрированный радикал под влиянием реагента превращается в промежуточный продукт реакции Арбузова квазифосфониевой природы с одновременной генерацией трихлорметильного радикала. Распад промежуточного продукта до эфира трихлорметилфосфоновой кислоты и галоидного алкила соответствует второй стадии реакции Арбузова.



Аналогичным образом могут протекать реакции фосфитов с другими полигалогенидами, содержащими наряду с галогенами другие функциональные группы. В этих случаях нередко образуются продукты, которые не всегда можно однозначно предсказать. Гомолитический механизм может осуществляться также в реакциях полных эфиров кислот трехвалентного фосфора с различными электрофильными реагентами ненасыщенного типа, не содержащими галогенов.

Таким образом, универсальность реакции Арбузова (как ее классического варианта, так и новых видов) состоит в том, что она может быть осуществлена с широким выбором электрофильных реагентов в условиях гетеро- и гомолитического взаимодействия. Не исключается возможность протекания реакции по двум механизмам в одном процессе. Предпочтение тому или иному варианту реакции Арбузова отдают с учетом конкретных препаративных целей.

Эта реакция принесла всемирное признание ее автору, дала ключ к пони-

манию структуры органических соединений фосфора и тем самым подтвердила плодотворность основных положений теории химического строения А. М. Бутлерова.

Значение новых идей в науке проверяется временем. Прошедшие десятилетия не состарили реакцию Арбузова. Наоборот. В химии фосфорорганических соединений, которая своим становлением и развитием во многом обязана этой реакции, в настоящее время нет другого столь универсального метода синтеза. И хотя химия органических соединений фосфора располагает широким арсеналом синтетических методов (в том числе и приводящих к образованию новых фосфоруглеродных связей), тем не менее реакция Арбузова продолжает оставаться важнейшей.

Реакция Арбузова позволяет вводить фосфорсодержащий заместитель с различным числом фосфоруглеродных связей в другие органические молекулы. Можно сказать и по-другому: с помощью этой реакции мы получаем возможность вводить к атому фосфора самые различные фрагменты органических молекул. Если же в последних имеются функциональные группы или кратные связи, то такие соединения могут явиться исходными для дальнейших синтезов. Направления дальнейших химических превращений будут определяться природой функциональных групп, фосфорсодержащего заместителя и их взаимным влиянием. Вот в чем уникальность и неисчерпаемые синтетические возможности реакции Арбузова.

## ДАТЫ ЖИЗНИ И ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

### АЛЕКСАНДР ЕРМИНИНГЕЛЬДОВИЧ АРБУЗОВ

родился 12 сентября (30 августа по старому стилю) 1877 г.  
в селе Арбузов-Баран Спасского уезда Казанской губернии  
(ныне Алексеевский район Татарской АССР).

- 1886—1896 Обучение в I Казанской гимназии.
- 1896 Поступление на естественное отделение физико-математического факультета Казанского университета.
- 1900 Публикация первой экспериментальной работы под названием «Об аллилметилфенилкарбиноле», выполненной под руководством профессора А. М. Зайцева.  
Окончание университета с дипломом I степени и званием кандидата естественных наук.  
Поступление по рекомендации профессора Ф. М. Флавицкого на должность ассистента по кафедре органической химии и химического сельскохозяйственного анализа в Новоалександрійский институт сельского хозяйства и лесоводства Люблинской губернии (ныне Пулавы, Польша).
- 1901 Участие в работе II Съезда естествоиспытателей и врачей в Петербурге.
- 1901 Избрание членом Русского физико-химического общества.
- 1903 Участие в работе Всемирного конгресса по чистой и прикладной химии в Берлине.
- 1904 Получение в химически чистом виде алкильных эфиров фосфористой кислоты.  
Открытие реакций превращения эфиров фосфористой кислоты в эфиры фосфоновых кислот при действии галоидных алкилов (реакция Арбузова).
- 1904—1911 Секретарь, член правления, председатель кружка любителей естествознания, сельского хозяйства и лесоводства при Новоалександрійском институте сельского хозяйства и лесоводства.
- 1905 Защита в Казанском университете магистерской диссертации на тему «О строении фосфористой кислоты и ее производных».
- 1905 Утверждение советом Казанского университета в звании магистра.
- 1906 Присуждение премии имени Н. Н. Зинина и А. А. Воскресенского Русским физико-химическим обществом.  
Избрание советом Новоалександрійского института адъюнкт-профессором по кафедре органической химии и химического сельскохозяйственного анализа.
- 1907 Командировка в Германию для ознакомления с химическими лабораториями.
- 1910 Ознакомление с постановкой научных работ в химических лабораториях Германии, Франции, Швейцарии и Италии.
- 1911 Избрание по всероссийскому конкурсу, объявленному физико-математическим факультетом и советом Казанского университета, исполняющим обязанности экстраординарного профессора кафедры органической химии.
- 1911—1928 Чтение курса органической химии на медицинском факультете университета, в Ветеринарном и Восточно-педагогическом институтах и Институте сельского хозяйства и лесоводства.
- 1911—1930 Чтение курса органической химии на химическом отделении физико-математического факультета университета.
- 1912 Публикация книги «Краткое руководство к самостоятельному изучению стеклотрувного искусства».
- 1914 Открытие класса фосфонкарбоновых кислот.  
Посещение Лейпцигской книжной выставки.
- 1914—1916 Участие в организации в Казани производства медикаментов, необходимых для фронта (салициловой кислоты, аспирина и салолла).
- 1914—1934 Избрание членом совета Общества естествоиспытателей при Казанском университете.
- 1915 Защита докторской диссертации в Казанском университете на тему «О явлениях катализа

- в области превращений некоторых соединений фосфора».
- Утверждение ординарным профессором кафедры органической химии Казанского университета.
- 1919** Участие в возрождении деятельности Казанского фенолосалицилового завода.
- Переизбрание по всероссийскому конкурсу профессором кафедры органической химии Казанского университета.
- 1922** Выступление с докладом «О необратимых эндотермических реакциях» на III Менделеевском съезде в Петербурге.
- 1924—1926** Избрание деканом физико-математического факультета Казанского университета.
- 1925—1926** Руководство работами по подсоске хвойных в Раифском лесничестве близ Казани по заданию ВСНХ.
- 1926** Избрание членом правления Казанского университета.
- 1927** Участие в праздновании 100-летия со дня рождения М. Бертло в Париже.
- Избрание председателем организационного комитета V Менделеевского съезда в Казани, посвященного 100-летию со дня рождения Бутлерова.
- Назначение исполняющим обязанности ректора Казанского университета.
- 1929** Открытие нового метода получения свободных радикалов триарилметильного ряда (совместно с Б. А. Арбузовым).
- 1929—1960** Директор Научно-исследовательского химического института им. А. М. Бутлерова при Казанском университете.
- 1930** Выступление с актовой речью «Химия, ее пути и цели» на торжественном заседании, посвященном 125-летию Казанского университета.
- 1930—1968** Председатель Казанского отделения Всесоюзного химического общества имени Д. И. Менделеева.
- 1930—1963** Заведующий кафедрой органической химии Казанского химико-технологического института им. С. М. Кирова.
- 1931—1932** Получение эфиров пиродифосфористой, субдифосфорной и пиродифосфорной кислот (совместно с Б. А. Арбузовым).
- 1932** Избрание членом-корреспондентом АН СССР.
- 1934—1968** Член редакционной коллегии «Журнала общей химии».
- 1935** Присвоение звания «Заслуженный деятель науки РСФСР».
- 1939** Выступление с актовой речью «Казанская школа химиков» на торжественном заседании, посвященном 135-летию Казанского университета.
- 1940** Присвоение звания «Заслуженный деятель науки и техники Татарской АССР».
- 1942** Избрание действительным членом АН СССР.
- 1943** Присуждение Государственной премии II степени за многолетние выдающиеся работы в области науки.
- 1943—1968** Член редакционного совета журнала «Природа».
- 1944** Участие в подготовке и проведении II Всесоюзной конференции по высокомолекулярным соединениям, приуроченной к 10-летию со дня смерти С. В. Лебедева.
- Награждение орденом Ленина за достигнутые успехи в области подготовки высококвалифицированных кадров.
- 1944—1968** Председатель Комиссии по истории химии при Отделении химических наук АН СССР.
- 1945** Награждение вторым орденом Ленина за выдающиеся заслуги в развитии науки и техники в связи с 220-летием АН СССР. Награждение медалью «За доблестный труд в Великой Отечественной войне 1941—1945 гг.».
- Назначение Председателем организационного комитета по созданию Казанского филиала АН СССР.
- 1946—1965** Председатель президиума Казанского филиала АН СССР и директор Химического института филиала.
- 1946** Избрание депутатом в Совет Национальностей Верховного Совета СССР от Зеленодольского избирательного округа Казани.
- Руководство советской делегацией на ньютоновских торжествах, организованных Лондонским королевским обществом, по случаю 300-летия со дня рождения И. Ньютона.
- 1947** Присуждение Государственной премии I степени за исследования в области фосфорорганических соединений.
- 1947** Награждение орденом Трудового Красного Знамени в связи с 70-летием со дня рождения и 45-летием научно-педагогической деятельности.
- Присвоение химическому институту Казанского филиала АН СССР имени А. Е. Арбузова.
- 1947** Участие в организации Татарского отделения Всесоюзного общества по распространению политических и научных знаний (до 1952 г. — председатель президиума Татарского отделения).
- 1947** Избрание почетным членом Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева.
- 1948** Публикация монографии «Краткий очерк развития органической химии в России».
- 1949** Публикация брошюры «А. М. Бутлеров — великий русский химик».
- 1950** Избрание депутатом Верховного Совета СССР.
- Избрание делегатом II Всесоюзной конференции сторонников мира в Москве.
- Награждение третьим орденом Ленина в связи с 30-летием Татарской АССР.
- Публикация брошюры «Великий русский ученый М. В. Ломоносов».

- 1951 Выступление на VI Менделеевском чтении с докладом «Органические производные кислот фосфора».
- 1952 Публикация «Избранных трудов».  
Награждение дипломом Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева в связи с 75-летием.  
Награждение Почетной грамотой Всесоюзного общества по распространению политических и научных знаний.
- 1953 Награждение четвертым орденом Ленина.
- 1954 Награждение золотой медалью Всесоюзной сельскохозяйственной выставки.  
Публикация брошюры «А. М. Бутлеров — великий русский химик» (к 150-летию Казанского университета).  
Избрание депутатом Верховного Совета СССР.
- 1955 Руководство работой I Всесоюзной конференции по химии и применению фосфорорганических соединений (Казань).
- 1956—1964 Первый председатель Советского национального объединения истории и философии, естествознания и техники.
- 1957 Присвоение звания Героя Социалистического Труда с вручением ордена Ленина и Золотой медали «Серп и Молот».
- 1958 Организация по поручению президиума АН СССР (вместе с Б. А. Арбузовым) в Казани Института органической химии АН СССР.  
Избрание депутатом Верховного Совета СССР.
- 1959 Руководство работой II Всесоюзной конференции по химии и применению фосфорорганических соединений (Казань).
- 1961 Выступление с докладом «Александр Михайлович Бутлеров» на пленарном заседании Международного симпозиума, посвященного 100-летию теории строения А. М. Бутлерова (Ленинград).
- 1962 Избрание депутатом Верховного Совета СССР.
- 1965 Объединение по решению президиума АН СССР Химического института им. А. Е. Арбузова и Казанского института органической химии АН СССР в Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова АН СССР.  
Назначение заведующим отделом элементоорганических соединений института.
- 1967 Награждение шестым орденом Ленина в связи с 90-летием со дня рождения.
- 21 января А. Е. Арбузов скончался после тяжелой болезни (похоронен в Казани на Арском кладбище
- 1968 г. 24 января).



## ЛИТЕРАТУРА

- Арбузов А. Е. Избранные труды по химии фосфорорганических соединений.— М.: Наука, 1976.— 559 с.
- Вапуно К. В., Мищенко Г. Л. Именные реакции в органической химии.— М.: Химия, 1976.— 528 с.
- Арбузов Б. А. Перегруппировка Арбузова // Реакции и методы исследования органических соединений.— М.: Госхимиздат, 1954.— Кн. 3.— С. 7—72.
- Нестеров Л. В. 50 лет арбузовской перегруппировки // Химия и применение фосфорорганических соединений: Труды I конф.— М.: Изд-во АН СССР, 1957.— С. 42—49.
- Кабачник М. И. Фосфорорганические вещества.— М.: Знание, 1967.— 32 с.
- Оделькоп Ю. А., Майер Н. А. Элементоорганическая химия.— М.: Знание, 1971.— 58 с.
- Хадсон Р. Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений.— М.: Мир, 1967.— 361 с.
- Кирби А., Уоррен С. Органическая химия фосфора.— М.: Мир, 1971.— 403 с.
- Нифантьев Э. Е. Химия фосфорорганических соединений.— М.: Изд-во МГУ, 1971.— 351 с.
- Пурлела Д., Вылчану Р. Химия органических соединений фосфора.— М.: Химия, 1972.— 752 с.
- Арбузов Б. А. Перегруппировка органических соединений фосфора // Химия и применение фосфорорганических соединений: Труды II конф.— М.: Наука, 1972.— С. 4—15.
- Кухтин В. А., Пудовик А. Н. Некоторые новые виды перегруппировки Арбузова // Успехи химии, 1959.— Т. 28.— Вып. I.— С. 96—116.
- Пудовик А. Н., Аладжева И. М. Развитие химии фосфорорганических соединений в работах Казанской школы фосфороргаников // Успехи химии, 1967.— Т. 36.— Вып. 9.— С. 1499—1532.
- Пудовик А. Н. О реакции Арбузова в ряду галогеннесодержащих органических соединений // Химия и применение фосфорорганических соединений: Труды IV конф.— М.: Наука, 1972.— С. 15—43.
- Пудовик А. Н., Газизов Т. Х. Реакция Арбузова и ее развитие в работах Казанской школы химиков // Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977.— Вып. 9.— С. 1945—1964.
- Рахимов А. И. Синтез фосфорорганических соединений. Гомолитические реакции.— М.: Наука, 1985.— 248 с.
- Петров А. А., Догадина А. В., Ионин Б. И., Гарибина В. А., Леонов А. А. Арбузовская перегруппировка с участием галогенацетиленов — путь синтеза ацетиленовых фосфонатов и других фосфорорганических соединений // Успехи химии, 1983.— Т. 52.— Вып. 11.— С. 1793—1802.
- Шокол В. А., Кожушко Б. Н. Галоген и псевдогалогенфосфиты в реакции Арбузова с галогенсодержащими соединениями // Успехи химии, 1985.— Т. 54.— Вып. 1.— С. 162—172.
- Гречкин Н. П., Кузнецов В. И. Александр Ерминингельдович Арбузов.— М.: Наука, 1977.— 232 с.
- Пудовик А. Н., Коновалова И. В., Ишмаева Э. А. Реакция кислот трехвалентного фосфора с электрофильными реагентами.
- Реакции и методы исследования органических соединений.— М.: Химия, 1973.— Кн. 23.— 488 с.
- Волькенау Н. А., Дяткин Б. Л., Иоффе С. Т., Кузнецов В. И. Макарова Л. Г., Охлобыстин О. Ю., Соколик Р. А. Химия элементоорганических соединений // Развитие органической химии в СССР / Под ред. В. В. Коршака.— М.: Наука, 1967.— С. 137—147.
- Академик А. Е. Арбузов: Мировоззрение, наука, жизнь / Сост. А. С. Лозовой.— Казань: Татнигоиздат.— 1985.— 240 с.



---

Научно-популярное издание

---

**Александр Сергеевич Лозовой**

**Виктор Владимирович Москва**

### **РЕАКЦИЯ АРБУЗОВА**

Гл. отраслевой редактор Л. А. Ерлыкин

Редактор Е. Р. Воронцова

Мл. редактор И. И. Антонова

Обложка художника А. А. Смирнова

Худож. редактор М. А. Бабичева

Техн. редактор Н. В. Калужная

Корректор В. И. Гуляева

**ИБ № 8665**

Сдано в набор 17.07.87. Подписано к печати 21.08.87. Т-00659. Формат бумаги 70×100<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага кн.-журнальная. Гарнитура литературная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 2,60. Усл. кр.-отт. 5,52. Уч.-изд. л. 2,97. Тираж 28 596 экз. Заказ 1956. Цена 11 коп. Издательство «Знание». 101835, ГСП, Москва, Центр, проезд Серова, д. 4. Индекс заказа 874109.

Ордена Трудового Красного Знамени Чеховский полиграфический комбинат ВО «Союзполиграфпром» Государственного комитета СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли 142300, г. Чехов Московской области

Адрес подписчика:

**Издательство «Знание» —  
крупнейшее в стране  
издательство  
по выпуску  
научно-популярной  
литературы.**

**Издательство выпускает  
37 серий подписных  
научно-популярных брошюр**



Подписная  
научно-  
популярная  
серия

**Издательство  
«Знание»**

**Дорогой читатель!**

**ХИМИЯ**

Брошюры этой серии в розничную продажу не поступают, поэтому своевременно оформляйте подписку. Подписка на брошюры издательства «Знание» ежеквартальная, принимается в любом отделении «Союзпечати».

Напоминаем Вам, что сведения о подписке Вы можете найти в «Каталоге советских газет и журналов» в разделе «Центральные журналы», рубрика «Брошюры издательства «Знание»

**Цена подписки на год 1 р. 32 к.**

**Наш адрес:  
СССР,  
Москва,  
Центр,  
проезд Серова, 4**