

# ШТАУДИНГЕР

Был у нас такой предмет на последнем году обучения на химфаке – «История и методология химии», в рамках которого мы писали рефераты, посвящённые жизни и научным достижениям знаменитых учёных-химиков. Как можно догадаться из заголовка, на мою долю выпала биография Германа Штаудингера. Хочу заметить, что в 2003 году у меня дома хоть и появился компьютер, но в те времена с доступом в Интернет дела обстояли значительно сложнее, нежели сейчас, да и Википедия находилась ещё в самом зачаточном состоянии. В связи с этим реферат писался по старинке – с походом в библиотеку, с конспектированием книг посредством переписывания ручками в тетрадку выдержек из них, и с последующей набивкой вручную текста на клавиатуре.

Думается, что многие вряд ли сразу смогут сказать, что значат открытия обсуждаемого здесь исследователя для человечества, а ведь они в буквальном смысле самым коренным образом преобразили всю нашу жизнь. Чтобы восполнить этот пробел все желающие могут ознакомиться с текстом тогдашнего моего реферата – хватит ему валяться без дела, ведь и так более 17 лет уже пролежал.

## *1. Введение*

Герман Штаудингер – немецкий учёный (годы жизни 1881 – 1965). Учился и работал в нескольких видных высших учебных заведениях Германии. Основные работы относятся к химии полимеров, одним из создателей которой он являлся. Открыл кетены, реакцию получения эписульфонов и реакцию превращения карбонильной группы в иминную. Выдвинул и доказал теорию цепного строения молекул полимеров. За достижения в области изучения высокомолекулярных веществ удостоен в 1953 г. Нобелевской премии. Член многих научных обществ [1].

## *2. Жизнь и научная деятельность Г. Штаудингера*

Герман Штаудингер родился в Вормсе 23 марта 1881 г. После окончания гимназии в своём родном городе он хотел в соответствии со своими склонностями изучать ботанику, но по совету отца, учителя гимназии, профессора, доктора Франца Штаудингера, обратился к занятиям химией. Учился в университете в Галле (1898 г.), где в 1903 г. подготовил у Форлендера и защитил докторскую диссертацию на тему «Присоединение малонового эфира к ненасыщенным соединениям» [6]. Затем он обучался в Высшей технической школе в Дармштадте (1899 г.), а также в Мюнхенском университете (1890 г.) [1]. В 1903-1907 гг. он работал в Страсбургском университете ассистентом у Тиле. Штаудингер в 1905 г. открыл кетены. Им был получен первый представитель этого класса органических соединений – дифенилкетен. В 1907 г. Штаудингер получил в этом университете право на занятие должности доцента за свои исследования свойств кетенов. Эти исследования сделали его имя настолько известным, что в том же году – в возрасте 26 лет – он получил приглашение занять должность экстраординарного профессора в Высшей технической школе в Карлсруэ, где в то время работали Ф. Габер и К. Энглер. Штаудингер получил возможность работать в лаборатории Энглера, который произвёл большое впечатление на молодого профессора. Во время работы в Карлсруэ (вплоть до 1912 г.) Штаудингером были опубликованы результаты исследований хлористого оксалила, изопрена, бутадиена и алифатических углеводородов [6].

В 1912 г. Штаудингер получает приглашение в Швейцарскую Высшую техническую школу в Цюрихе в качестве преемника Р. Вильштеттера. В первое время на новом месте Штаудингер помимо громадной преподавательской работы проводил исследования диазосоединений. В дальнейшем он открыл фосфазин и предпринял, в частности, исследование компонента кофе, определяющего его запах [6].

В 1916 г. Штаудингер совместно с немецким химиком Ф. Пфеннингером открыл реакцию (носящую их имена) получения эписульфонов на основе diaзониевых соединений и (в 1919 г.) реакцию превращения карбонильной группы в иминную под действием трифенилфосфиниминов [3].

К началу XX в. представления о природе высокомолекулярных углеводов ограничивались в основном идеями, высказанными ещё Кекуле. Помимо валентности, которая определяется числом связанных атомов, Кекуле ввёл ещё понятие о «специфической интенсивности», с помощью которого пытался объяснить образование связей. Он предложил также существование «молекулярного притяжения», поскольку таким образом можно объяснить существование бесконечного числа сложных тел, описываемых как продукты молекулярного присоединения или молекулы высшего порядка.

В Цюрихе Штаудингер начал исследования природных и синтетических высокомолекулярных соединений. Он и его ученики открыли основные закономерности, которые позволили понять свойства многих природных соединений, таких, как целлюлоза и каучук, и привлекли внимание к синтезу новых веществ, которые в наши дни производятся в огромных масштабах.

С 1920 по 1922 гг. Штаудингер провёл гидрирование каучука. Полученный гидрокаучук оказался растворимым коллоидом [6].

В 1922 г. Штаудингер выдвинул теорию, согласно которой некоторые небольшие молекулы могут объединяться в цепи, содержащие десятки тысяч атомов, соединённых между собой ковалентными связями. Поскольку эта теория не могла объяснить потерю некоторыми полимерами способности плавиться и растворяться, то он дополнил её представлениями о разветвлённых макромолекулах (макромолекулы – термин, введённый Штаудингером) и трёхмерной полимерной сетке [3].

В 1923 г. Штаудингер предложил систематику реакций функциональных групп органических соединений, а годом позднее, совместно с Л.С. Ружичкой, выделил из соцветий ромашки новое вещество, обладающее инсектицидным действием – пиретрин [1].

Штаудингер считал, что макромолекулы содержатся в некоторых коллоидных растворах. Эти идеи, которые он изложил на съезде естествоиспытателей в 1926 г. в Дюссельдорфе [6], были встречены большинством химиков в штыки и целое десятилетие оставались предметом бурных дискуссий, ибо противоречили образу мышления и духу того времени. Учёные не хотели верить, что посредством обычной химической связи может удерживаться вместе огромное число атомов. Подобная позиция кажется странной, если учесть, что исследователи того времени уже давно имели дело с макромолекулами и полимерами.

С одной стороны нередко случалось, что при химических реакциях вместо ожидаемого соединения получались резиноподобные или смолистые вещества. С другой стороны, биохимики выделяли вещества, образующие коллоидные растворы. Эти результаты объясняли посредством наличия «специфической интенсивности» и «молекулярного притяжения». Химики просто никак не могли допустить возможности образования полимеров [2]. Например, Г. Виланд писал Штаудингеру: «Дорогой коллега, оставьте, пожалуйста, Ваши представления о больших молекулах; органических молекул с молекулярным весом свыше 5000 не существует. Если вы хорошо очистите исследуемые Вами продукты, как, например, каучук, тогда он закристаллизуется и обнаружит свой низкомолекулярный характер» [6].

Штаудингер с сотрудниками подробно изучал многие из известных тогда синтетических высокополимеров и природных продуктов. Эти исследования окончательно подтвердили его представления. Большое значение получили физико-химические исследования высокомолекулярных веществ, в частности измерения вязкости и осмотического давления их растворов. Была обнаружена зависимость между молекулярной массой полимера и вязкостью его раствора [4]. Необходимо отметить, что Штаудингер взялся за изучение вязкости растворов полимеров, так сказать, не от хорошей жизни. Для своих исследований он предпочёл бы

использовать так называемую аналитическую ультрацентрифугу, однако его руководство не было готово заплатить большую сумму за этот только что изобретённый и очень дорогой прибор. Шведский профессор Т. Сведберг с помощью ультрацентрифуги показал, что энзимы, независимо от условий, имеют одну и ту же молекулярную массу. Это оказалось верным и для гемоглобина. А. Тизелиус, тоже швед, позднее, в 1938 г., установил, что энзимы всегда заряжены и имеют одинаковый заряд, отнесённый к массе, что сильно отличается от поведения неорганических коллоидов. Этот результат также поддерживал идею макромолекулярного строения энзимов. Но поскольку Штаудингер так и не смог приобрести дорогую ультрацентрифугу и использовать этот прибор для измерения молекулярных масс синтетических макромолекул, он решил прибегнуть к гораздо менее дорогому и более простому экспериментальному методу – к вискозиметрии. Однако теория вискозиметрии оказалась гораздо сложнее, чем он ожидал [5]. И всё же, не смотря на возникшие трудности, Штаудингеру удалось разработать вискозиметрический метод определения молекулярной массы полимеров, который используется и по сей день.

Штаудингер предложил один из методов получения и модификации полимеров – реакции полимераналогичных превращений [2]. Среди синтезированных им полимеров можно отметить полученный им в 1926 г. поливиниловый спирт. В этом же, 1926 г., Штаудингер становится руководителем химической лаборатории во Фрейбургском университете. В 1940 г. эта лаборатория была преобразована в Институт высокомолекулярных соединений, и Штаудингер получил должность директора этого Института, а с 1951 г. он – почётный директор [1]. Совместно с В. Хейером Штаудингер открыл в 1934 г., реакцию трёхмерной полимеризации, а в 1947 г. им был основан журнал «Die makromolekulare Chemie» [3].

Несмотря на все протесты по поводу теории Штаудингера успехи синтетической химии склонили весы в пользу его взглядов. В 30-е годы его теория приобретала всё больше сторонников. Появились такие понятия, как высокомолекулярные соединения, полимеры, пластмассы и так далее. Разрабатывались методы исследования строения макромолекул и изыскивались пути их получения. Достигнутые результаты широко внедрялись в практику – производство новых видов пластмасс развивалось бурными темпами.

Штаудингер как исследователь-теоретик остался в стороне от этого развития. Макромолекулы и полимеры занимали его только как интересное с научной точки зрения состояние вещества. Тем не менее именно его работы положили начало развитию этого нового раздела химии. Поэтому – хотя и с известным опозданием – его исследования привлекли внимание академиков из Стокгольма. В 1953 г., когда уже все восторженно говорили о наступлении эры пластмасс, Штаудингер был удостоен Нобелевской премии. Вот протокольное решение Шведской академии наук от 4-го ноября 1953 г. о её присуждении: «Присудить Нобелевскую премию по химии Герману Штаудингеру за открытия в области химии макромолекулярных веществ» [2].

Герман Штаудингер скончался во Фрейбурге 8 сентября 1965 г. [6].

### ***3. Развитие промышленных производств полимеров***

Человек с древнейших времён использовал полимерные материалы, даже не догадываясь об их природе. По мере развития техники потребовалось определённым образом изменять, модифицировать природные материалы, чтобы они могли удовлетворять новым предъявляемым к ним требованиям. Новые материалы поначалу открывались совершенно случайно. Так наиболее старым и широко применяемым в течение XIX столетия пластиком был целлулоид, появившийся в начале 70-х годов XIX в. Это смесь нитроклетчатки с камфарой, спиртом и растительным маслом. Её недостатком была лёгкая воспламеняемость. Его устранили заменой нитроклетчатки ацетилцеллюлозой. Позднее появилась пластмасса галалит (1885 г.) – роговидное белое вещество, получаемое из казеина при действии формальдегида. Промышленное производство галалита началось в 1890 г.

В 1872 г. А. Байер получил при нагревании бензальдегида с фенолом в спиртовом растворе смолообразный продукт. На основе этой реакции многие изобретатели предлагали в конце XIX и в начале XX вв. различные разновидности фенолформальдегидных пластмасс, а в 1907 г. бельгийский химик Л.Х. Бакеланд организовал в США производство фенолоальдегидных смол «бакелит». Через два года в Германии Ф. Гофман с сотрудниками в лаборатории фирмы «Ф. Байер» разработал метод термической полимеризации. Другой метод полимеризации, именуемый эмульсионным, был разработан в 1912 г. В 1913 г. цены на натуральный каучук резко упали, и это значительно снизило интерес немецких химических фирм к дальнейшим поискам синтеза каучука. Необходимо отметить, что во второй половине XIX в. было взято несколько патентов на получение искусственного шёлка из нитроцеллюлозы. В 1897 г. Г. Паули получил искусственный шёлк растворением целлюлозы в аммиачном растворе гидроксида меди и с последующей регенерацией образовавшихся волокон серной кислотой. Несколько позднее английские химики Ч. Кросс и Э. Бивен нашли, что при действии щелочей в смеси с сероуглеродом целлюлоза растворяется, при этом выделяется вискоза.

В 1922 г. в США на основе исследований В. Карозерса начался промышленный выпуск глифталевых смол, которые шли на изготовление электроизоляционных материалов и лаков [7]. Именно в эти годы Штаудингер разрабатывал свою теорию строения полимеров, вызывая всевозможные прения среди учёных. Использование результатов работ Штаудингера, выразившееся в значительном увеличении производства искусственных высокомолекулярных соединений, началось в то время, когда ещё велась полемика относительно правильности теоретических представлений о природе макромолекул [6]. Тогда начался и многотоннажный синтез полностью искусственных веществ, которые не встречались в природе.

Выпуск поливинилацетатных смол было начато в Германии в 1924 г., а через два года их стали выпускать широком масштабе.

В 1927 г. концерн ИГ организовал производство поливинилхлорида, а в 1930 г. было налажено производство полиэфиров акриловой кислоты. Позднее стал выпускаться и полистирол.

Очень остро встала проблема получения синтетического каучука. Основная заслуга в разработке промышленного метода его производства принадлежит С.В. Лебедеву. В 1931 г. в СССР впервые в мире началось промышленное производство синтетического каучука. В капиталистических странах его начали выпускать значительно позднее. Пришлось преодолеть значительные трудности при разработке метода получения бутадиена (из ацетилена) и других мономеров. После длительных опытов в Германии было организовано в полувальцовом масштабе производство каучука БУНА (БУтадиен и НАтрий).

С 1936 г. английский концерн ИСИ, а вскоре затем и ИГ стали выпускать полиэтилен высокого давления. В 1953 К. Циглер разработал метод полимеризации этилена при низком давлении с применением катализатора – триэтилалюминия. В том же году Дж. Натта открыл способ получения полимеров олефинов упорядоченной структуры (изотактический полипропилен).

Остаётся ещё сказать, что в 1938 г. американская фирма Дюпон стала выпускать тефлон – продукт полимеризации тетрафторэтилена, который до сих пор знаменит своей исключительной устойчивостью к агрессивным химическим средам.

В течение нескольких десятилетий в производство и быт прочно вошли многочисленные изделия из полимеров, существование которых в начале XX столетия было совершенно немислимым.

#### ***4. Список литературы***

1. Выдающиеся химики мира: Биографический справочник/ Под ред. В.И. Кузнецова. – М.: Высш. шк., 1991. – 656 с., ил.
2. Чолаков В. Нобелевские премии. Учёные и открытия: Пер. с болг./ Под ред. и с предисл. А.Н. Шамина. – М.: Мир, 1986. – 368 с.

3. БСЭ. – М.: Советская энциклопедия, 1978, т. 29, с. 491
4. Химия. Большой энциклопедический словарь/ Гл. ред. И.Л. Кнунянц. – 2-е изд. – Большая Российская энциклопедия, 1998. – 792 с.
5. Элиас Г.-Г. Мегамолекулы: Пер. с англ./ Под ред. С.Я. Френкеля. – Л.: Химия, 1990. – 272 с.: ил. – Пер. изд.: ФРГ, 1987.
6. Биографии великих химиков: Пер. с нем./ Под. ред. К. Хайнига; Перевод Крицмана В.А.; Под ред. Г.В. Быкова, С.А. Погодина. – М. Мир, 1981. – 386 с.
7. Фигуровский Н.А. История химии: Учеб. пособие для студентов пед. ин-тов по хим. и биол. спец. – М.: Просвещение, 1979. – 311 с., ил.

© Широков Александр, 27.07.2021