



Иван Людвигович Кнунянц: от акрихина до перфторана

А.Н. Петухов[✉], А.А. Цветков, Т.В. Шустикова, Д.М. Имамов

Федеральное государственное казенное военное образовательное учреждение высшего образования «Военная академия радиационной, химической и биологической защиты имени Маршала Советского Союза С.К. Тимошенко (г. Кострома)» Министерства обороны Российской Федерации
156015, Российская Федерация, г. Кострома, ул. Горького, 16
✉ e-mail: varhbz@mail.ru

Основные моменты

Академик И.Л. Кнунянц внес существенный вклад практически во все области органической химии, развиваемые в СССР.

Он основоположник химии фторорганических соединений фосфора, серы, селена и других соединений. И.Л. Кнунянц заложил основы промышленного производства тефлона, капрона и найлона.

Один из основных разработчиков противомаларийных препаратов, кровезаменителя перфторана, антидотов синильной кислоты и цитостатических противоопухолевых препаратов.

Актуальность. Забвение выдающихся деятелей советской и российской науки грозит добровольным превращением России в колонию западных стран, где уже не будет места ни чувству собственного достоинства, ни уверенному движению страны вперед. Последняя публикация, посвященная биографии и описанию научного наследия академика генерал-майор-инженера Ивана Людвиговича Кнунянца (1906–1990) относится к 1996 г., более поздние публикации содержат простое перечисление его основных достижений, но и они по большей части забыты.

Цель работы – обобщить и систематизировать в контексте исторических событий, происходивших в XX в., основные сведения о научном пути академика И.Л. Кнунянца.

Источниковая база исследования. Документальные источники, содержащие биографические сведения о И.Л. Кнунянце, его научные труды и изобретения.

Метод анализа. Описательный.

Результаты. Рассмотрен период становления И.Л. Кнунянца как ученого, описана среда его формирования, основные направления научной, преподавательской и общественной деятельности, и главные научные достижения.

Заключение. Исследования И.Л. Кнунянца были необычайно плодотворны по своим результатам и имели широкую практическую направленность. Они касались глубокого изучения химии фтор-, сера- и фосфорорганических и гетероциклических соединений. И.Л. Кнунянц получил важные результаты в области фармакологии (противомаларийные и канцеролитические препараты, искусственный кровезаменитель), разрабатывал технологии получения лекарственных препаратов и полимеров, получил эффективные фотосенсибилизаторы.

Ключевые слова: акрихин; гексафосфамид; Кнунянц И.Л.; лактон «Кнунянца»; лофенал; пафенцил; перфторан; перегруппировка Кнунянца; полимеризация ϵ -капролактама; фторполимеры; химия фторорганических соединений

Для цитирования: Петухов А.Н., Цветков А.А., Шустикова Т.В., Имамов Д.М. Иван Людвигович Кнунянц: от акрихина до перфторана. Вестник войск РХБ защиты. 2024;8(4):380–395. EDN:vylugc.
<https://doi.org/10.35825/2587-5728-2024-8-4-380-395>

Прозрачность финансовой деятельности: авторы не имеют финансовой заинтересованности в представленных материалах или методах.

Конфликт интересов: нет.

Финансирование: федеральное государственное казенное военное образовательное учреждение высшего образования «Военная академия радиационной, химической и биологической защиты имени Маршала Советского Союза С.К.Тимошенко (г. Кострома)» Министерства обороны Российской Федерации

Поступила 11.06.2023 г. После доработки 30.06.2024 г. Принята к публикации 27.12.2024 г.

Ivan Ludvigovich Knunyants: From Akrikhin to Perfluorane

Aleksey N. Petukhov✉, Alexey A. Tsvetkov, Tamara V. Shustikova, Dinis M. Imamov

Nuclear Biological Chemical Defence Military Academy Named after Marshal of the Soviet Union
S.K. Timoshenko (Kostroma), the Ministry of Defence of the Russian Federation
Gorkogo Str. 16, Kostroma 156015, Russian Federation
✉ e-mail: varhbz@mail.ru

Highlights

Academician I.L. Knunyants has made significant contributions to almost all the fields of organic chemistry that have been studied in the USSR. He is the founder of fluoroorganic compounds chemistry. This is the field of chemistry that studies fluoroorganic compounds of phosphorous, sulfur, selenium and others, he is also the founder of industrial scale production of teflon, kapron and nylon; he has contributed greatly to the development of antimalarial drugs, blood substitute called perfluoran, hydrogen cyanide antidotal substances and cytostatic antineoplastic drugs.

Relevance. If we forget prominent persons in Soviet and Russian science, it will turn Russia into a colony of the West, and we will lose our self-esteem and will not be able to go forward and to progress. The last paper devoted to the biography and scientific contributions of a major general and engineer I.L. Knunyants (1906–1990) was published in 1996. From that time on the publications contained only the list of his main achievements, and even that is mostly forgotten.

Purpose of the study is summarize and systematize the main data on the scientific career of academician I. L. Knunyants and to describe it in the light of events that happened in the 20th century and influenced our history

Study base sources. Documents the contain information on I.L. Knunyants' biography as well as on his inventions (including his own scientific works).

Materials and methods. Descriptive method has been employed in this study.

Results. The authors have considered the way of I.L. Knunyants as a scientist, how he decided to become one, the main fields of his activity as a scientist, as a teacher and as a member of society, his main achievements and inventions.

Conclusions. Studies that were conducted by I.L. Knunyants were quite efficient and fruitful and had a practical focus. They were in-depth studies of fluoroorganic sulphurorganic phosphorous organic and heterocyclic compounds. I.L. Knunyants obtained important results for pharmacology (anti-malarial and carcinolytic drugs, artificial blood substitute) worked on the ways of developing drugs and polymers, has obtained efficient photosensitizers.

Keywords: acrichine; fluoroorganic compounds chemistry, fluoropolymers; hexaphosphamide; I.L. Knunyants.; Knunyants' realignment; "Lacton of Knunyants"; lophenalum; paphencylum; perfluoran; ε-caprolactam polymerization

For citation: Petukhov A.N., Tsvetkov A.A., Shustikova T.V., Imamov D.M. Ivan Ludvigovich Knunyants: from akrikhin to Perfluorane. *Journal of NBC Protection Corps.* 2024;8(4):380–395. EDN:atbjyw.
<https://doi.org/10.35825/2587-5728-2024-8-4-380-395>

Financial disclosure: The authors have no financial interests in the submitted materials or methods.

Conflict of interest statement: The authors declare no conflict of interest.

Funding: Nuclear Biological Chemical Defence Military Academy Named after Marshal of the Soviet Union
S.K. Timoshenko (Kostroma), the Ministry of Defence of the Russian Federation.

Received June 11, 2024. Revised June 30, 2024. Accepted December 27, 2024

Наука в СССР выдвинула плеяду выдающихся личностей, забвение которых – прямой путь в небытие самой России. Среди них академик, генерал-майор-инженер Иван Людвигович Кнунянц (1906–1990). Последняя публикация, посвященная биографии и описанию его научного наследия относится к 1996 г., т.е. вышла почти 30 лет назад небольшим тиражом, представляя собой по большей части личные воспоминания автора [1]. Другие публикации о И.Л. Кнунянце обычно содержат простое перечисление его основных достижений, но и они по большей части забыты [2, 3]. В данной работе научный путь И.Л. Кнунянца рассматривается в контексте исторических событий, происшедших в XX в. и во многом определивших основные направления его исследований.

Цель работы – обобщить и систематизировать в контексте исторических событий, происходивших в XX в., основные сведения о научном пути академика И.Л. Кнунянца.

Источниковая база. Документальные источники, содержащие биографические сведения о И.Л. Кнунянце, его научные труды и изобретения.

Метод анализа. Описательный.

Проведен анализ документальных источников, содержащих биографические сведения о И.Л. Кнунянце, его научных трудов и описаний изобретений к авторским свидетельствам.

В ходе исследования решались следующие задачи:

- дать краткие биографические сведения о И.Л. Кнунянце;
- рассмотреть основные области исследований академика и указать главные научные достижения;
- показать тесную связь практических потребностей, возникавших в ходе промышленного и общественного развития СССР с основными направлениями исследований И.Л. Кнунянца.

Ранние годы

Иван Людвигович Кнунянц родился 4 июня (22 мая по старому стилю) 1906 г. в г. Шуше Елизаветпольской губернии в неспокойное время: летом того года в городе разгорелся межнациональный конфликт между армянским и азербайджанским населением, жертвами которого стали сотни людей, десятки домов были сожжены. Отец И.Л. Кнунянца – Людвиг Мирзаджанович

(Минаевич) Кнунянц инженер-химик-технолог, специалист по переработке нефти. Окончил химический факультет Политехнического института в г. Киеве), работал на нефтяных разработках в Баку, после 1920 г. назначен управляющим Юго-восточного отделения бурения нефти (Азербайджан). Затем Л.М. Кнунянца переводят в г. Грозный для руководства нефтяными промыслами, а с начала 1923 г. в Москву для работы в Управлении Наркомата нефтяной промышленности.

Мать – Роза Карповна Бабикова, выпускница Московских акушерских курсов, фельдшер Черногорской больницы Совета съезда нефтепромышленников г. Баку. В семье было двое детей: Иван и Елена [1].

Московское высшее техническое училище

При поступлении в Московское высшее техническое училище (МВТУ) ему предложили подать документы на химический факультет, так как на электротехническом факультете, куда он желал поступить, мест уже не было. На собеседовании И.Л. Кнунянц выбрал кафедру органической химии. Экзамен по органической химии принимал профессор А.Е. Чичибабин (1871–1945), сразу разглядевший перспективного студента. Он и предложил Кнунянцу начать работу в его лаборатории [1].

В МВТУ Кнунянц слушал лекции знаменитых профессоров Н.А. Шилова (1872–1930), В.Н. Ипатьева (1867–1952), В.М. Родионова (1878–1954), П.П. Шорыгина (1881–1939) и др.

Научная деятельность И.Л. Кнунянца началась уже в студенческие годы в возрасте 20 лет под руководством А.Е. Чичибабина. Дипломная работа по химии пиридиновых оснований «Диметиламинопиридин и его производные» так же выполнялась под руководством А.Е. Чичибабина, а дипломный проект в области технологии нефти – газолиновый завод, для переработки 100 тыс. м³ газа Грозненских промыслов в сутки с целью добычи бензина курировал профессор И.И. Елин (1869–1933)¹. Последний один из создателей знаменитой кубовой нефтеперегонной батареи Шухова–Елина (совместно с выдающимся инженером В.Г. Шуховым, 1853–1939).

После окончания МВТУ в 1928 г. со званием инженера-технолога нефти, И.Л. Кнунянц был оставлен на кафедре органической

¹ И.И. Елин через год (в 1929 г.) был арестован органами ОГПУ как «член контрреволюционной, шпионско-вредительской организации в нефтяной промышленности». Умер в лагере в 1933 г. Реабилитирован. А.Е. Чичибабин в 1930 г. уехал во Францию.

химии для научной и педагогической работы. Здесь он был ассистентом Чичибабина, затем занимался преподавательской деятельностью (до 1932 г.). Параллельно с 1929 г. до 1938 г. работал научным сотрудником, потом старшим научным сотрудником, заведующим отделом и руководителем группы Лаборатории по исследованию и синтезу растительных и животных продуктов АН СССР (ЛАСИН)².

Ученик Чичибабина

Первая работа И.Л. Кнунянца (в соавторстве с А.Е. Чичибабиным) была опубликована в ЖРХО³ в 1928 г. под названием « α -Диметиламинопиридин⁴ и его производные». Следующие пять статей (тоже в соавторстве с учителем) вышли в 1928, 1929 и 1931 гг. Они были посвящены химии пиридина и заложили основу для формирования одного из важнейших направлений его последующих исследований – синтеза и оценки химических свойств гетероциклических соединений.

В ходе исследований выяснилось, что α -диметиламинопиридин в отличие от своего структурного негетероциклического аналога – диметиланилина не вступает в реакции нитрозирования и азосочетания. Исчерпывающее научное объяснение этому факту Кнунянцу удалось найти только через 20 лет, благодаря созданию теории резонанса, разработанной дважды нобелевским лауреатом (1954 г., 1963 г.) Лайнусом К. Полингом (англ. Linus Carl Pauling; 1901–1994) и позволившей представить распределения электронной плотности молекул обуславливающую их реакционную способность.

В ходе этих исследований И.Л. Кнунянц открыл новую реакцию α -диметиламинопиридина с формальдегидом в муравьиной кислоте с образованием тетраметилдипиридилметана. Разработанные им представления об электронном взаимодействии в молекуле стали теоретической базой раз-

личия ароматических и гетероароматических соединений [2].

Исследования И.Л. Кнунянца внесли заметный вклад в теорию цветности: концепция сопряжения была использована им в исследованиях зависимости цветности полисопряженных карбоциановых красителей от их строения. Были получены пиридиновые аналоги ди- и трифенилметановых красителей, изучена их цветность, синтезированы карбоцианиновые красители с открытой цепью [5]. Эти работы привели к получению сенсibilизаторов для изготовления фотоматериалов⁵ применяемых, в частности, в аэрофотосъемке [3].

Противомалярийные препараты

В 1932–1933 гг. система здравоохранения, испытывавшая недостаток финансирования, дефицит врачей и больничных мест и оказалась не в силах сдержать натиск многочисленных эпидемий. Так, в 1933 г. в СССР было официально зарегистрировано почти 6,5 млн случаев малярии, а в 1934 г. уже свыше 9 млн. Учитывая уровень медицинского обслуживания населения того периода можно предположить, что реальное количество малярийных заболеваний было существенно выше [6].

В 1931 г. в ЛАСИН Кнунянц возглавил работы по получению антималярийных препаратов. Попытки синтезировать хинин предпринимались им с 1929 г., когда он совместно с будущим академиком АН СССР и Героем Социалистического Труда, а в то время студентом М.И. Кабачником (1908–1997)⁶, не ставя в известность А.Е. Чичибабина, попытались провести этот самый сложный синтез, который не увенчался успехом. Хинин впервые был синтезирован лишь в 1944 г. в США другим талантливым химиком и лауреатом Нобелевской премии 1965 г. 27-летним Р.Б. Вудвордом (англ. Robert Burns Woodward; 1917–1979).

² ЛАСИН организована в конце 1929 г. в составе Группы химии Отделения математических и естественных наук АН. В 1938 г. вошла в состав ИОХ (в настоящее время – Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН)). Директор ЛАСИН в 1930 г. – академик А.Е. Чичибабин.

³ Журнал Русского Физико-Химического общества состоял из двух частей – химической (ЖРХО) и физической (ЖРФО) и был одним из самых авторитетных российских научных журналов в области химии и физики. Так, в ЖРХО в марте 1869 года была опубликована работа Д.И. Менделеева «Соотношение свойств с атомным весом элементов» об открытии периодического закона химических элементов. С 1931 года приемником ЖРХО является Журнал общей химии (ЖОХ).

⁴ α -Диметиламинопиридин (DMAP) – органическое соединение, производное пиридина. Используется в органическом синтезе в качестве катализатора ацилирования аминов и спиртов, конденсации в присутствии карбодимидов, а также силилирования и тритилирования спиртов.

⁵ Сенсibilизация фотоматериалов – увеличение их общей светочувствительности и расширение зоны спектральной чувствительности за пределы естественной для галогенидов серебра.

⁶ Выдающийся советский химик-органик, специалист в области химии фосфорорганических соединений, награжден двумя Орденами Ленина (в 1954 и 1978 гг.).

В условиях дефицита хинина происходил активный поиск синтетических лекарственных средств, обладающих противомалярийной активностью, но без значительных побочных эффектов. В ходе поисков фармацевты обратились к красителям, среди которых, в соответствии с представлениями одного из основателей химиотерапии немецкого ученого П. Эрлиха (нем. Paul Ehrlich; 1854–1915), должны были быть и такие, которые избирательно окрашивают микроорганизмы, связывая и убивая их. Данные предположения подтвердились, и в 1933 г. в Германии был синтезирован квинакрин (хинакрин, атабрин, акрихин), оказавшийся достаточно безопасным и эффективным препаратом [7]. Лекарство обладало интересным побочным эффектом: будучи красителем, акрихин окрашивал кожу в желтый цвет, который исчезал вскоре после прекращения лечения. Структурная формула лекарственного средства была неизвестна, технологией его получения СССР не обладал, а препарат приходилось закупать за границей.

И.Л. Кнунянц, ранее успешно работавший в области получения окрашенных соединений, за короткий срок (уже в 1934 г.) разработал и внедрил в промышленность новые методы синтеза эффективных лекарственных препаратов – плазмохина и акрихина [7, 8]. К моменту начала работы по расшифровке состава противомалярийного препарата и разработке способа его получения (весной 1931 г.) И.Л. Кнунянцу и Н.Н. Ворожцову⁷ было по 25 лет [9].

В 1935 г. в подмосковной Старой Купавне, при непосредственном участии И.Л. Кнунянца, было запущено производство этого лекарственного средства. Препарат производили на специально построенном для этого заводе, который получил одноименное с ним название – «Акрихин»⁸ [10].

В процессе синтеза общей для плазмохина и акрихина 1,4-диаминопентановой цепи в 1933 г. И.Л. Кнунянцем были получены (оксиэтилированием ацетоуксусного эфира) важные промышленные полупродукты – α-ацетобутиролактон («лактон Кнунянца»)

и γ-ацетопропиловый спирта⁹, которые являются важными исходными продуктами для получения многих лекарственных соединений, в частности применяются в производстве витамина В₁ (тиамина) [11] (рисунок 1).

Системный дефицит тиамина является причиной развития ряда тяжелых расстройств, ведущее место в которых занимают поражения нервной системы. Комплекс последствий недостаточности тиамина известен под названием болезни бери-бери и синдрома Корсакова–Вернике [12].

В 1943 г. З.В. Беневоленской и Г.В. Челинцевым (1905–1963), ранее работавшими с И.Л. Кнунянцем над технологией получения акрихина, был предложен оригинальный метод синтеза витамина В₁, значительно сокративший число производственных стадий по сравнению с зарубежными технологиями. Метод основан на новых типах химических превращений полупродуктов, в частности, найден новый способ получения 2-метил-5-бромметил-6-аминопиримидина. В 1951 г. за разработку промышленного метода синтеза витамина В₁ им была присуждена Сталинская премия третьей степени [13].

В ходе синтеза акридинового скелета акрихина И.Л. Кнунянц значительно усовершенствовал процесс получения распространенного антисептика риванола (этакридина

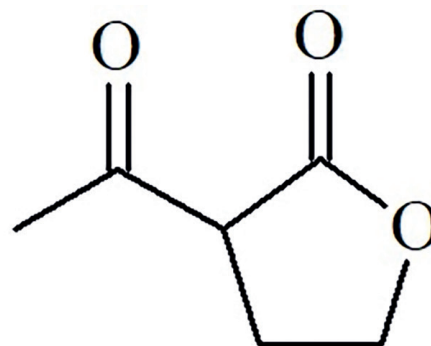


Рисунок 1 – α-ацетобутиролактон («лактон Кнунянца») (рисунок адаптирован авторами из [11])
Figure 1: α-acetobutyrolactone ("lacton of Knunyants") (the figure is adapted by the authors from [11])

⁷ Н.Н. Ворожцов (младший) (1907–1979) – выдающийся советский химик-органик, ученик А.Е. Чичибабина, ученый и организатор науки, доктор химических наук с 1938 г., академик АН СССР с 1966 г. Лауреат Сталинской премии первой степени. Первый директор Новосибирского института органической химии Сибирского отделения Академии наук СССР (ныне НИОХ СО РАН).

⁸ В настоящее время акрихин в качестве противомалярийного препарата не применяют, однако он известен под названием мепакрин, как средство для лечения других протозойных инфекций – лямблиоза и кожного лейшманиоза. Завод «Акрихин» в Старой Купавне успешно продолжает свою работу по выпуску различной фармацевтической продукции.

⁹ Кнунянц ИЛ, Осетрова ЕД, Челинцев ГВ. Способ получения лактона-бета-окси-этилацетоуксусной кислоты и гамма-ацетопропилового спирта. SU 35832. 30 апреля 1934.

лактата) [2]. Большое значение имеют разработанные И.Л. Кнунянцем методы получения различных О-, N-, S-содержащих гетероциклических систем: α -окисей, α - и β -лактонов, азиридинов, β -лактамов, оксазолонов, индолов, хинолинов и др.

В 1935 г. Кнунянцу была присвоена ученая степень кандидата химических наук без защиты диссертации. Спустя четыре года, в 1939 г. в возрасте 33 лет И.Л. Кнунянц защитил докторскую диссертацию. С 1938 по 1954 г. он работал старшим научным сотрудником лаборатории химии гетероциклических соединений Института органической химии АН СССР, а с 1954 г. заведовал лабораторией химии фторорганических соединений Института элементоорганических соединений АН СССР (ИНЭОС). В 1946 г. И.Л. Кнунянца избрали членом-корреспондентом, а в 1953 г. – действительным членом АН СССР. В возрасте 43 лет (1949 г.) Ивану Людвиговичу, начальнику кафедры Военной академии химической защиты имени К.Е.Ворошилова (с 1940 г.), присвоили звание – генерал-майор-инженер (рисунок 2).



Рисунок 2 – Кнунянц Иван Людвигович – генерал-майор-инженер (фотография из архива ФГКВУОВО «ВА РХБ защиты» Минобороны России)

Figure 2: Ivan Lyudvigovich Knunyants a major general engineer (the photo is borrowed from the archives Nuclear Biological Chemical Defence Military Academy Named after Marshal of the Soviet Union S.K. Timoshenko (Kostroma), the Ministry of Defence of the Russian Federation)

Канцеролитически препараты

В 1954 г. И.Л. Кнунянц начал работы по разработке путей получения первого антибиотика – пенициллина. Была проделана большая работа, в ходе которой удалось найти основные подходы к построению бициклической системы антибиотика [14]. Однако 27 августа 1959 г. в журнале Американского химического общества (Journal of the American Chemical Society, JACS) было опубликовано срочное сообщение Дж. Шиэна (англ. John Clark Sheehan; 1915–1992) из Массачусетского технологического института под названием «Полный синтез пенициллина». Хотя первоначальный синтез, разработанный Дж. Шиэном в 1957 г., не подходил для массового производства пенициллинов, одним из промежуточных соединений в нем была 6-аминопенициллановая кислота (6-АПК) – основа пенициллина.

Данное событие было тяжело воспринято И.Л. Кнунянцем и сотрудниками его лаборатории. Однако наработки, полученные при поиске подходов к синтезу пенициллина, не пропали даром. Они легли в основу создания нового принципа получения противоопухолевых препаратов.

Заниматься поиском канцеролитических (противоопухолевых) пептидов направленного действия лаборатория, возглавляемая Кнунянцем, начала с 1956 г. Некоторые из синтезированных Кнунянцем аминокислот и полипептидов, содержащих бис(β -хлорэтил)амино- и бис(β -хлорэтил)амидофосфорильные, диэтиленимидофосфорильную и диэтиленимидотиофосфорильную мутагенные группировки, оказались эффективными химиотерапевтическими средствами против определенных форм рака [15–18].

В частности, лабораторией Кнунянца синтезированы цитостатические противоопухолевые препараты, характеризующиеся алкилирующим действием: лофенал (производное бис- β -хлорэтиламина), пафенцил (хлорэтил-аминофенацетилпарааминобензойная кислота, производное бис-бета-хлорэтиламина), гексафосфамид (производное этиленимина). Помимо вышеупомянутых лекарственных средств И.Л. Кнунянц с сотрудниками разработал и внедрил способ получения известного противоопухолевого препарата из группы антагонистов пиримидинов – 5-фторурацила [19].

Химия полимеров

В 1938 г. в Германии в компании IG Farben (Interessen-Gemeinschaft Farbenindustrie AG) химиком П. Шлаком (нем. Paul Schlack; 1897–1987) был получен полимер на основе поли-

капролактама для формования полиамидного волокна (названного перлон). Уже в 1943 г. в Германии было налажено его производство мощностью 3500 т/год. Материал на основе поликапролактамовых волокон получил широкое применение, в частности, из него стали производить ткань для парашютов (до этого применялся дорогой натуральный шелк), корд для авиационных шин и буксировочные тросы для планеров.

Встал вопрос об открытии производства этого материала в СССР. В 1942 г. И.Л. Кнунянц с сотрудниками провел полимеризацию ϵ -капролактама при нагревании со следами воды в полиамидную смолу, из которой получают искусственное волокно «капрон» (первая в мире статья по ступенчатой полимеризации капролактама опубликована И.Л. Кнунянцем в ЖОХ в 1946 г.) [20, 21]. Первое производство поликапролактама в СССР было запущено уже в 1948 г. в городе Клин Московской области. За разработку метода получения синтетического волокна в 1950 г. И.Л. Кнунянцу присуждают Сталинскую премию второй степени.

Интересно отметить, что ранее талантливый американский химик У. Карозес (англ. Wallace Hume Carothers; 1896–1937) из компании «Дюпон», создавший в 1935 г. нейлон (найлон 66) утверждал, что полимеризация капролактама невозможна ни при каких обстоятельствах.

И.Л. Кнунянцем изучена бекмановская перегруппировка, химия β -лактамов и решена проблема восстановительной димеризации акриловой кислоты (поставленная Линеманом в 1874 г.) гидродимеризацией ее производных на амальгаме калия в кислой среде, а также непрямым электрохимическим восстановлением с получением адиподинтрила – исходного сырья для синтеза адипиновой кислоты и гексаметилендиамина, служащих мономерами в производстве синтетического волокна «нейлона» [22]. Таким образом, ему удалось разработать технологию получения нейлона по более простой, чем у У. Карозеса схеме на новой, сравнительно дешевой сырьевой базе. На основе разработанного И.Л. Кнунянцем метода в США было запущено промышленное производство этих волокон (найлон 66).

Химия фосфорорганических и сераорганических соединений

Работы И.Л. Кнунянца внесли значительный вклад в развитие фосфорорганиче-

ской химии, прежде всего в химию фторорганических соединений фосфора и других элементов VB-группы¹⁰ периодической системы. Так, еще на заре научной деятельности им впервые проведено β -оксиэтилирование гидридов фосфора через фосфиды натрия реакцией с окисью этилена в жидком NH_3 , разработан эффективный метод синтеза алкилхлорарсинов [2, 3, 23, 24].

Существенные достижения отмечены и в химии сераорганических соединений. И.Л. Кнунянц разработал синтез дипиридилкетонов, а под его руководством осуществлено тионирование фторкарбанионов элементарной серой и разработаны методы синтеза фторорганических соединений селена типа PF_2Se , $(\text{PFSe})_2$ и др. [2].

В ходе исследований Иван Людвигович получил новый класс сераорганических соединений (N-алкилимидотиоуксусные эфиры), которые послужили основой для синтеза фотосенсибилизаторов, позволивших значительно повысить чувствительность фотопленки. Благодаря И.Л. Кнунянцу появились химии меркаптоаминокислот и новые методы синтеза серосодержащих пептидов. Его работами создана химия новых серосодержащих гетероциклических систем – производных тиоглицидных кислот, β -пропиотиолактонов, 1,2-дитиоланонов, 1,2-дитиолен-4-онов-3. Получены стабильные эписульфониевые соли ациклического ряда, новые циклические сульфокислотные эфиры, сульфаты и фторсульфаты. Им разработан большой раздел химии перфтор- β -сультонов, дающий широкие возможности синтеза сераорганических соединений [2].

Химия фторорганических соединений. Фторполимеры

И.Л. Кнунянцем и руководимой им лабораторией проведены важнейшие исследования по химии фторорганических соединений, имеющие большое теоретическое и практическое значение [25]. В 1946–1947 гг. результаты этих исследований были опубликованы в статьях «Методы введения фтора в органические соединения» [26], «О взаимодействии алифатических окисей с фтористым водородом» [27], «О реакциях органических окисей с фосфористым водородом» [28], а И.Л. Кнунянц в 1948 г. удостоился Сталинской премии второй степени [2].

Исследования фторированных полимеров начали бурно развиваться в США в период

¹⁰ VB-группа – это элементы 5-й группы периодической таблицы химических элементов (по устаревшей классификации — элементы побочной подгруппы V группы).

Второй мировой войны. Потребовалась разработка новых материалов, стойких к воздействию фторида урана и других агрессивных химических соединений в связи с работой над Манхэттенским атомным проектом. На эту роль лучше всего подошел случайно полученный в 1938 г. Роем Планкеттом (англ. Roy Joseph Plunkett; 1910–1994) материал на основе политетрафторэтилена известный ныне под торговой маркой «тефлон» (фторопласт-4). Тефлоновые прокладки были использованы в установке газодиффузного разделения изотопов урана, где прокладки из других материалов оказались проницаемыми для агрессивных тетра- и гексафторидов урана.

В лаборатории И.Л. Кнунянца были синтезированы разнообразные фторорганические мономеры и полимеры (включая фторопласт-4), которые позволили создать на их основе феноменально стойкие к действию различных агрессивных сред, прочные термостойкие покрытия [29], органические стекла, материалы для вулканизации фторкаучуков [30] и т.д.

И.Л. Кнунянцу и его сотрудникам удалось получить принципиально новые результаты практически во всех областях химии фторорганических соединений – химии фторолефинов, поликарбонильных соединений и их аналогов, фторкумуленов, фторкарбанионов, фторазанионов и др. [31–33].

Фтор справедливо считался чрезвычайно трудным элементом в плане экспериментальной работы с ним. Однако уже на первых этапах разработки данного направления в конце 1940-х гг. И.Л. Кнунянц осуществил считавшуюся невозможной реакцию раскрытия окисей олефинов фтористым водородом и получил фторгидрины, открыл реакцию получения фторированных спиртов, обнаружил высокую активность и нуклеофильность фторид-аниона, имеющую большое значение в синтетической и теоретической химии [2].

В начале 1950-х гг. в лаборатории И.Л. Кнунянца проводились активные исследования фторолефинов¹¹ [34–36], по ре-

зультатам которых были решены многие важнейшие теоретические проблемы органической химии. Удалось объяснить необычные химические свойства перфторолефинов, были изучены химические свойства высокотоксичного [37] перфторизобутилена¹² [38], на основе которого получены новые классы фторорганических соединений: гемпроизводные, кетенимины, аллены. Эти экспериментальные исследования позволили И.Л. Кнунянцу сформировать представление об электронно-амфотерном характере двойной связи во фторолефинах. Также были исследованы радикальные реакции и каталитическое гидрирование фторолефинов, функционально запрещенные фторолефины; синтезированы перфторвинилмагнийгалогениды, позволившие осуществить перфторвинилирование [2].

В ходе изучения фторкетенов И.Л. Кнунянц открыл новый вид десмотропии¹³, а при исследовании фторкумуленов удалось получить и исследовать свойства первого стабильного перфторкетона – бис(трифторметил)кетена [2].

В середине 1960-х гг. в лаборатории И.Л. Кнунянца начинаются работы по изучению фторкарбонионов и азанионов. На примере моногидроперфторизобутана впервые продемонстрировано, что протонная подвижность атома водорода в моногидроперфторалканах может быть использована в синтетической химии [2].

И.Л. Кнунянц открыл перегруппировку фторированных алкилазидов в карбиламинофториды, т.н. «перегруппировку Кнунянца», предположив аналогию групп CF_2 и CO (по аналогии с перегруппировкой ацилазидов по Курциусу) [2].

В 1960-е гг. в лаборатории И.Л. Кнунянца разработали электрохимический метод мягкого парциального введения атомов фтора в органические (преимущественно ароматические) молекулы путем анодного окисления в присутствии фторид-аниона. Так, из бензола был получен фторбензол, из нафталина – 1-фтор- и 1,4-дифторнафталин, синтезиро-

¹¹ *Фторолефины* – алкены, в которых один или несколько атомов водорода замещены атомами фтора. Являются мономерами для синтеза термо- и химически стойких полимеров и сополимеров (фторопластов и фторкаучуков).

¹² Газ, обладает ацилирующим действием, вызывает тяжелый отек легких. Входит в Приложение 2 Конвенции о запрещении химического оружия. Ранее рассматривался рядом стран в качестве боевого отравляющего вещества, способного заменить фосген.

¹³ *Десмотропия* – химическое явление, состоящее в том, что некоторые химические вещества могут существовать в двух формах, отличающихся друг от друга структурой молекулы и физико-химическими свойствами, при этом одна форма может переходить в другую, выделенные изолированно формы называются десмотропами.



Рисунок 3 – Герой Социалистического Труда И.Л. Кнунянц (фотография из архива ФГКВУВО «ВА РХБ защиты» Минобороны России)

Figure 3: Ivan Lyudvigovich Knunyants a Hero of Socialist Labor (the photo is borrowed from the archives of Nuclear Biological Chemical Defence Military Academy Named after Marshal of the Soviet Union S.K. Timoshenko (Kostroma), the Ministry of Defence of the Russian Federation)

ваны замещенные циклогексадиены и циклогексадиеноны [2].

В 1972 г. за исследования в области фторорганических соединений алифатического ряда, академик И.Л. Кнунянц удостоился присуждения Ленинской премии. На ее вручении в Кремле в ответном слове Иван Людвигович просто сказал: «Благодарю судьбу, что мне удалось принести пользу народному хозяйству...» [1].

Указом Президиума Верховного Совета СССР от 3 июня 1966 г. за выдающиеся заслуги в развитии химической науки и промышленности и в связи с шестидесятилетием со дня рождения академику И.Л. Кнунянцу присвоено звание Героя Социалистического Труда с вручением ему ордена Ленина и золотой медали «Серп и Молот» (рисунок 3).

В 1986 г. И.Л. Кнунянц был удостоен присуждения премии Анри Муассана – за изучение химии фторорганических соединений и их свойств.

Перфторан

В 1962 г. в журнале «Nature» была опубликована статья британского исследователя

И. Килстра (англ. Johannes Coenraad Kielstra; 1878–1951) с названием «Мышь как рыба». В ней был описан эксперимент, в ходе которого мышь длительно погрузили в находящийся под повышенным давлением физиологический раствор, который насыщался кислородом. При этом она не погибала.

В то время уже было известно о феноменальной способности жидких перфторуглеродов растворять газы (до 50 объемных процентов кислорода и до 200 – углекислого газа).

Через четыре года американские исследователи Л. Кларк и Ф. Голлан повторили опыт И. Килстра с крысой, но вместо воды применили жидкий перфторуглерод при нормальном атмосферном давлении. При этом крыса сохраняла способность дышать в жидкости до 10 минут (перфторуглероды в два раза тяжелее воды и в тысячу раз тяжелее воздуха, поэтому диафрагма легких не может долго переносить такую нагрузку).

Эти опыты послужили началом исследования, завершившегося созданием «голубой крови» – газотранспортной эмульсии для внутривенного введения. В настоящее время этот препарат известен как «перфторан», он прошел все стадии клинических исследований и применяется как свободный от инфекций и не требующий групповой совместимости кровезаменитель (рисунок 4)¹⁴.

В 1979 г. у истоков его создания стояли три человека: академик И.Л. Кнунянц; профессор, доктор медицинских наук Ф.Ф. Белоярцев (1941–1985); и биофизик, член-корреспондент АН СССР, доктор физико-математических наук Г.Р. Иваницкий (1936 г.р.) [39]. И.Л. Кнунянцу на тот момент было уже более 70 лет. У перфторана трудная и долгая история, к сожалению, ни И.Л. Кнунянц ни Ф.Ф. Белоярцев, трагически погибший в 1985 г., не дожили до его признания в качестве медицинского препарата¹⁵.

Исследования по созданию кровезаменителей с газотранспортной функцией велись с середины 1970-х гг. и не только в СССР, но и в США, Китае, Японии и Канаде. При этом «Перфторан» является первым в мире препаратом данного класса, прошедшим все фазы клинических исследований и допущенным

¹⁴ Иваницкий Г.Р. Переливание крови: против, за и альтернатива. Наука и жизнь. 1999;(2):14–19.

¹⁵ Приказом начальника ГВМУ № 341 от 26 июня 1998 г. перфторан был принят на снабжение медицинской службы Вооруженных сил Российской Федерации.

Софронов ГА, Шилов ВВ, Ханевич МД и др. Применение препаратов на основе перфторуглеродных соединений при тяжелых гастродуоденальных кровотечениях, искусственном кровообращении в кардиохирургии и острых отравлениях липофильными ядами. Методические рекомендации. М.: ГВМУ МО РФ; 2000. 23 с.

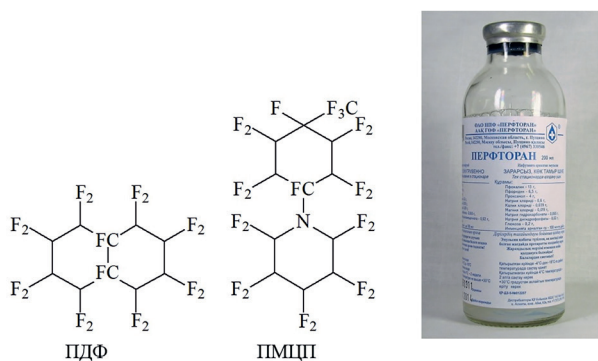


Рисунок 4 – Перфторан и химическая структура компонентов, используемых в его композиции. Переносчики кислорода: ПДФ – перфтордекалин и ПМЦП – перфторпараметилциклогексилпиперидин (рисунок адаптирован авторами из [39])

Figure 4: Perfluorane and chemical structure of its components. Oxygen carriers: PFD (perfluorodecalin) and PMCP (perfluoroparamethylcyclohexylpiperidine) (the figure is adapted by the authors from [39])

Фармакологическим Комитетом СССР к использованию в широкой клинической практике.

В 2002 г. за создание препарата «Перфторан» 11 участников проекта, включая И.Л. Кнунянца (посмертно) стали лауреатами национальной премии «Призвание» в номинации «За вклад в развитие медицины, внесенный представителями фундаментальной науки и немедицинских профессий».

За долгую творческую жизнь И.Л. Кнунянц опубликовал более 900 научных работ, получил более 200 авторских свидетельств на изобретения, многие из которых были внедрены в промышленность, стал научным редактором 28 книг по химии фтора. В наш век глубокой научной специализации Ивана Людвиговича, по аналогии с великими исследователями прошлого, можно назвать последним ученым энциклопедистом от органической химии.

Общественная и педагогическая деятельность

Иван Людвигович удивительным образом сочетал напряженную научную работу с плодотворной педагогической деятельностью. Причем, начало этой деятельности совпало с окончанием вуза: с 1928 г. по 1932 г. Кнунянц – преподаватель МВТУ, а затем Военной академии химической защиты. Там его преподавательская карьера складывалась чрезвычайно успешно: стал доцентом в 26 лет (1932 г.), профессором и начальником кафедры – в 34 года (1940 г.). При достижении 70-летия И.Л. Кнунянц становится научным

консультантом (1976 г.). Параллельно ряд лет он читал лекции в Московском институте тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова.

И.Л. Кнунянц – создатель всемирно известной научной школы химии фторорганических соединений. Его учениками являлись академики М.И. Кабачник и А.В. Фокин (1912–1998), член-корреспондент Академии наук СССР, Герой Социалистического Труда, И.В. Мартынов (1919–2023). Иван Людвигович подготовил десятки докторов наук и более 100 кандидатов наук.

Не часто выдающиеся ученые обладают педагогическим талантом. Однако это высказывание не имеет отношения к И.Л. Кнунянцу. Его лекции сочетали в себе простоту и четкость изложения при логической строгости и глубокой научной обоснованности материала. Он удивительным образом сочетал преподавательскую принципиальность и требовательность с простотой общения приправленную южным темпераментом.

Помимо научной и педагогической деятельности И.Л. Кнунянц вел активную общественную, редакторскую и литературно-просветительскую деятельность [40].

Он являлся членом главной редакции Малой Советской Энциклопедии (1958–1960 гг.), членом главной редакции Большой Советской Энциклопедии (с 1959 г.), главным редактором Краткой химической энциклопедии (1961–1967 гг.), членом научно-редакционного совета Медицинской энциклопедии, редактором сборников «Реакции и методы исследования органических соединений» (с 1956 г.), членом редколлегии журналов «Биоорганическая химия», научно-популярного журнала «Знание-сила».

Также И.Л. Кнунянц был главным редактором Химической энциклопедии в пяти томах, полностью вышедшей в 1988–1998 гг. уже после его смерти (итоговую редакцию осуществил академик АН СССР и РАН Н.С. Зефирова).

И.Л. Кнунянц являлся главным редактором созданного им журнала Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева (с 1959 г.), при этом следует отметить оригинальный подход к формированию содержания журнала, когда каждый его номер был целиком посвящен рассмотрению одной научной проблемы [1].

И.Л. Кнунянц был членом Бюро Отделения химических наук АН СССР (1953–1957 гг.), президентом (1954–1955 гг.) и членом Президиума (с 1953 г.) Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева, членом экспертных комиссий по присуждению

премий им. А. М. Бутлерова, Н.Д. Зелинского и С.В. Лебедева (1959–1966 гг.), членом Научного совета АН СССР по тонкому органическому синтезу.

Более 15 лет он входил в состав Комитета по Ленинским и Государственным премиям в области науки и техники при Совете Министров СССР. Участвовал в работе технического совета Министерства химической промышленности СССР.

В период Великой Отечественной Войны под руководством Уполномоченного Государственного Комитета Оборона (ГКО) функционировал Научно-технический совет по координации и усилению научных исследований в области химии для нужд обороны страны, в состав которого входил профессор И.Л. Кнунянц в качестве руководителя одной из его секций.

В условиях угрозы применения гитлеровской Германией химического оружия И.Л. Кнунянц занимается вопросами индикации отравляющих веществ и антидотной терапии [42]. За разработку антидота при поражении синильной кислотой и цианидами, И.Л. Кнунянцу в 1943 г. была присуждена Сталинская премия третьей степени [44].

В 1943 г. вышла специальная Директива Ставки Верховного Главнокомандующего от 7 июня 1943 г. «О реальной угрозе применения химического оружия», в которой был определен объем необходимых мероприятий противохимической защиты войск, сформулированный с участием И.Л. Кнунянца [43, 44].

Помимо звания Героя Социалистического Труда (1966 г.) и ордена Ленина (1966 г.), он был награжден орденами Красной Звезды (1947 г.), Красного Знамени (1953 г.), Трудового Красного Знамени (1961 г.), Октябрьской Революции (1975 г.) и многими медалями [41].

Неоценима роль И.Л. Кнунянца как начальника 3-й кафедры Военной академии химической защиты (ВАХЗ). Изучение отравляющих веществ в ВАХЗ с 1940-х гг., в соответствии с взглядами И.Л. Кнунянца, строится на основе представлений о связи между строением, химическими свойствами и физиологическим действием веществ [44].

В соавторстве с И.Л. Кнунянцем над разработкой ряда учебников и монографий, посвященных вопросам специальной химии, в разное время работали ведущие ученые и педагоги ВАХЗ Н.И. Мокеев, К.А. Петров, Я.Ф. Комиссаров, В.Н. Александров, Р.Н. Стерлин, Г.А. Сокольский, О.В. Чеботарев и др. [44, 45]



Рисунок 5 – Портрет академика И.Л. Кнунянца работы А.М. Шиловой, 1974 г.

Figure 5: A portrait of Academician Ivan Lyudvigovich Knunyants made by A.M. Shilov, 1974

Прорывные научные исследования проводились И.Л. Кнунянцем совместно с будущим академиком А.В. Фокиным, О.В. Кильдишевой, Э.Г. Быховской и др.

В 1976 г. на посту начальника 3-й кафедры генерал-майора И.Л. Кнунянца сменяет его ученик – профессор, доктор химических наук полковник Г.А. Сокольский [44].

Как большой знаток и любитель живописи, он сыграл важную роль и оказал неоценимую помощь в начале обучения и становлении народного художника СССР (1985 г.) А.М. Шилова (рисунок 5).

Заключение

И.Л. Кнунянц внес существенный вклад практически во все области органической химии. Научные исследования касались глубокого изучения теоретических вопросов: химии фтор-, сера- и фосфорорганических и гетероциклических соединений. Он создал отечественную школу фторорганической химии и оставил большое научное, инженерно-технологическое и педагогическое наследие.

В начале научной деятельности занимался исследованиями химии пиридина (1928–1931 гг.). Разработал и внедрил новый метод

получения антималярийных препаратов (в 1933 г.).

В 1933 г. он создал методы получения γ -ацетопропилового спирта и α -ацетобутиролактона («лактон Кнунянца»), сформировав научные подходы, применяемые в промышленном синтезе витамина В₁.

Открытое И.Л. Кнунянцем явление полимеризации ϵ -капролактама (1942 г.) положено в основу производства капрона. Разработанный в его лаборатории метод гидролимеризации акронитрила в адиподинитрил сделал возможным перевод производства нейлона с ароматического сырья на сырье нефтехимической переработки.

Сотрудниками его лаборатории разработаны методы получения β -пропиолактона, полипептидов с сульфгидрильными группами, *n*-тиоглицидных кислот (1947 г.).

Открытое И.Л. Кнунянцем реакция присоединения фтороводорода к окиси этилена (1949 г.) положило начало в СССР работам в области химии фторорганических соединений.

В соавторстве с А.В. Фокиным с конца 1940-х гг. занимался работами, охватывающими проблематику синтеза фторорганических соединений.

С 1952 г. занимался исследованиями фторолефинов, в ходе которых открыл перегруппировки перфторвинилкарбинолов во фторангидриды соответствующих крото-

новых кислот, бис-трифторметилкетена – во фторангидрид перфторметакриловой кислоты, фторированных алкилазидов – в карбаминофториды.

В ходе исследований И.Л. Кнунянца и его сотрудников были синтезированы (1956–1960 гг.) хлорсодержащие аминокислоты и пептиды, на основе которых были созданы канцеролитические препараты избирательного действия. Также разработал способ получения 5-фторурацила.

Синтезировал (1960-е гг.) нитро-, amino-, сульфо- и алкоксипроизводные различных фторорганических соединений.

Важным научным достижением лаборатории И.Л. Кнунянца стала разработка (в 1960-е гг.) электрохимического метода парциального введения атомов фтора в органические молекулы, с помощью которого удалось получить фторбензол, фтор- и дифторнафталины, фторированные циклоалкадиены и циклоалкадиеноны.

Он один из разработчиков кровезаменителя перфторана (1982 г.) – газотранспортной эмульсии для внутривенного введения.

В течение всей жизни И.Л. Кнунянц вел активную организационную и преподавательскую деятельность, редактор и соавтор многочисленных учебников, научных трудов и энциклопедий, подготовил десятки докторов и более 100 кандидатов наук.

Ограничения исследования / Limitations of the study

Обусловлены анализом только открытых источников о деятельности И.Л. Кнунянца / Limitations have been stipulated by the analysis of open sources that contain data on I.L. Knunyants' activities.

Список источников / References

1. Казарян ПЕ. Академик Кнунянц Иван Людвигович. *Очерки и воспоминания*. М.; 1996. Kazaryan PE. Academician Knunyants Ivan Ludvigovich. *Essays and memoirs*. Moscow; 1996 (in Russian).
2. Тютюнник ВМ. *Химики – лауреаты Ленинской премии*. М.; 1978. Tyutyunnik VM. *Chemists – laureates of the Lenin Prize*. Moscow; 1978 (in Russian).
3. *Материалы к биобиблиографии ученых СССР: Сер. хим. наук. Иван Людвигович Кнунянц*. Вып. 61. М.; 1978. *Materials for the biobibliography of scientists of the USSR: Ser. Chemical Sciences. Ivan Ludvigovich Knunyants*. Issue 61. Moscow; 1978 (in Russian).
4. Чичибабин АЕ, Кнунянц ИЛ. α -Диметиламинопиридин и его производные. *ЖРХО*. 1928;60(674). Chichibabine AE, Knunyants IL. α -Dimethylaminopyridine and its derivatives. *ZHRHO*. 1928;60(674) (in Russian).
5. Кнунянц ИЛ. Пиридиновые аналоги ди- и три-фенилметановых красителей и их цветность. *Доклады Академии Наук СССР*. 1947;56(6):593–96. Knunyants IL. Pyridine analogues of di- and tri-phenylmethane dyes and their chromaticity. *Reports of the USSR Academy of Sciences*. 1947;56(6):593–96 (in Russian).
6. Баранов ЕЮ. Эпидемическая ситуация в СССР в 1930-е гг. (историографический аспект). *Genesis: исторические исследования*. 2020;12: 62–84. <https://doi.org/10.25136/2409-868X.2020.12.34658>

Baranov EU. The epidemic situation in the USSR in the 1930s (historiographical aspect). *Genesis: Historical Research*. 2020;12:62–84 (in Russian).

<https://doi.org/10.25136/2409-868X.2020.12.34658>

7. Толкушин АГ, Лучинин ЕА, Холовня-Волоскова МЭ, Завьялов АА. История аминохинолиновых препаратов: от коры хиннового дерева до хлорохина и гидроксихлорохина. *Проблемы социальной гигиены, здравоохранения и истории медицины*. 2020;28:1118–22.

<https://doi.org/10.32687/0869-866X-2020-28-s2-1118-1122>

Tolkushin AG, Luchinin EA, Kholovnya-Voloskova ME, Zavyalov AA. The history of aminoquinoline preparations: from the bark of the quinine tree to chloroquine and hydroxychloroquine. *Problems of social hygiene, health care and the history of medicine*. 2020;28:1118–22 (in Russian).

<https://doi.org/10.32687/0869-866X-2020-28-s2-1118-22>

8. Кнунянц ИЛ, Топчиев КС, Челинцев ГВ. Строение и синтез новых антималярийных веществ. I. Плазмохин. *Известия Академии наук СССР. VII серия. Отделение математических и естественных наук*. 1934;(1):153–64

Knunyants IL, Topchiev KS, Chelintsev GV. Structure and synthesis of new antimalarial substances. I. Plasmokhin. *Proceedings of the USSR Academy of Sciences. VII series. Department of Mathematical and Natural Sciences*. 1934;(1):153–64 (in Russian).

9. Кнунянц ИЛ, Челинцев ГВ, Беневоленская ЗВ, Осетрова ЕД, Курсанова А И. Строение и синтез новых антималярийных веществ. III. Синтез «Атебрина». *Известия Академии наук СССР. VII серия. Отделение математических и естественных наук*. 1934;(1):165–76.

Knunyants IL, Chelintsev GV, Benevolenskaya SV, Osetrova ED, Kursanova AI. Structure and synthesis of new antimalarial substances. III. Synthesis of «Atebrine». *Proceedings of the USSR Academy of Sciences. VII series. Department of Mathematical and Natural Sciences*. 1934;(1):165–76 (in Russian).

10. Andersag H. Antimalariamittel aus der Gruppenthalogensubstituierter Chinolinverbindungen. *Chem Ber*. 1948;81:499–507.

11. Ломиворотов ВВ, Дерягин МН, Абубакиров МН, Фоминский ЕВ, Непомнящих ВА. Дефицит тиамина и его коррекция при критических состояниях. *Вестник анестезиологии и реаниматологии*. 2017;14(5):73–81.

<https://doi.org/10.21292/2078-5658-2017-14-5-73-81>

Lomivorotov VB, Deryagin MN, Abubakirov MN, Fominsky EV, Nepomnyashchikh VA. Thiamine deficiency and its correction in critical conditions. *Bulletin of Anesthesiology and Intensive Care*. 2017;14(5):73–81 (in Russian).

<https://doi.org/10.21292/2078-5658-2017-14-5-73-81>

12. Челинцев ГВ, Беневоленская ЗВ. Новый способ получения витамина В1. *ЖОХ*. 1944;14:1142–7.

Chelintsev GV, Benevolenskaya ZV. A new way to obtain vitamin B1. *ZHOH*. 1944;14:1142–7 (in Russian).

13. Кильдишева ОВ, Кнунянц ИЛ, Линькова МГ. Способ получения эфиров бета-амино (или N-пиперидино) альфа-ациламиноакриловых кислот. SU 111488. 01 января 1957.

Kildisheva OV, Knunyants IL, Linkova MG. Method of obtaining esters of beta-amino (or N-piperidino) alpha-acylaminoacrylic acids. SU 111488. January 01, 1957 (in Russian).

14. Голубева НЕ, Кильдишева ОВ, Кнунянц ИЛ. Способ получения солей канцеролитических пептидов. SU 132229. 10 октября 1960.

Golubeva NE, Kildisheva OV, Knunyants IL. A method for producing salts of carcinolytic peptides. SU 132229. October 10, 1960 (in Russian).

15. Кнунянц ИЛ, Голубева НЕ, Кильдишева ОВ. Канцеролитические пептиды направленного действия. *Докл АН СССР*. 1960;132(4):836–38.

Knunyants IL, Golubeva NE, Kildisheva OV. Carcinolytic peptides of targeted action. *Dokl Academy of Sciences USSR*. 1960;132(4):836–38 (in Russian).

16. Голубева НЕ, Кильдишева ОВ, Кнунянц ИЛ. Канцеролитические пептиды. *Докл АН СССР*. 1958;119(1):83–86.

Golubeva NE, Kildisheva OV, Knunyants IL. Carcinolytic peptides. *Dokl Academy of Sciences USSR*. 1958;119(1):83–86 (in Russian).

17. Растейкене Л, Дагене МИ, Кнунянц ИЛ. Аминокислоты и пептиды, содержащие (ди-2-хлорэтил) аминокислотную группу. *Усп хим*. 1970;39(9):1537–59.

Rasteikene L, Dagene MI, Knunyants IL. Amino acids and peptides containing (di-2-chloroethyl) amino group. *Usp chem*. 1970;39(9):1537–59 (in Russian).

18. Вейнберг АК, Герман ЛС, Гиллер СА и др. Способ получения 5-фторурацила. SU 322053. 23 октября 1972.

Weinberg AK, Herman LS, Giller SA, et al. A method for producing 5-fluorouracil. SU 322053. October 23, 1972 (in Russian).

19. Кнунянц ИЛ, Роговин ЗА, Рымашевская ЮА, Хайт ЭВ. Способ получения высокомолекулярной полиамидной смолы. SU 66321. 01 января 1946.

Knunyants IL, Rogovin ZA, Rymashevskaya UA, Hite EV. A method for producing high-molecular polyamide resin. SU 63321. January 01, 1946 (in Russian).

20. Кнунянц ИЛ, Роговин ЗА, Рымашевская ЮА. Способ выделения капролактама из реакционной смеси. SU 66682. 01 января 1946.

Knunyants IL, Rogovin ZA, Rymashevskaya UA. A method for isolating caprolactam from a reaction mixture. SU 66682. January 01, 1946 (in Russian).

21. Кнунянц ИЛ, Вязанкин НС. Восстановительная димеризация производных α , β -ненасыщенных кислот. Докл АН СССР. 1957;113(1):112–15.

Knunyants IL, Vyazankin NS. Reductive dimerization of α , β -unsaturated acid derivatives. Dokl Academy of Sciences USSR. 1957;113(1):112–15 (in Russian).

22. Козлов ВВ, Вольфович СИ. Очерки истории химических обществ СССР. М.; 1958.

Kozlov VB, Wolfkovich SI. Essays on the history of chemical societies of the USSR. Moscow; 1958 (in Russian).

23. Развитие органической химии в СССР. Коршак ВВ, ред. М.; 1967.

The development of organic chemistry in the USSR. Korshak VB, Ed. Moscow; 1967 (in Russian).

24. Кнунянц ИЛ. Развитие химии фторорганических соединений в Институте элементарной органической химии Академии Наук СССР. Изв АН СССР. 1974;5:1098–123.

Knunyants IL. Development of chemistry of organofluorine compounds at the Institute of Organoelement Compounds of the Academy of Sciences of the USSR. Izv AN USSR. 1974;5:1098–123 (in Russian).

25. Кнунянц ИЛ, Кильдишева ОВ. Методы введения фтора в органические соединения. Усп химии. 1946;15(6):685–706.

Knunyants IL, Kildisheva OV. Methods of introducing fluorine into organic compounds. Usp chem. 1946;15(6):685–706 (in Russian).

26. Кнунянц ИЛ. О взаимодействии алифатических окисей с фтористым водородом. Доклады Академии Наук СССР. 1947;55(3):227–30.

Knunyants IL. On the interaction of aliphatic oxides with hydrogen fluoride. Reports of the USSR Academy of Sciences. 1947;55(3):227–30 (in Russian).

27. Кнунянц ИЛ. О реакциях органических окисей с фосфористым водородом. Доклады Академии Наук СССР. 1947;56(1):47–50.

Knunyants IL. On the reactions of organic oxides with hydrogen phosphorous. Reports of the USSR Academy of Sciences. 1947;56(1):47–50 (in Russian).

28. Кнунянц ИЛ, Красуская МП. Способ получения гексафторизопропилового спирта. SU 1386048. 01 января 1961.

Knunyants IL, Krasuska MP. A method for producing hexafluoroisopropyl alcohol. SU 1386048. January 01, 1961 (in Russian).

29. Кнунянц ИЛ, Красуская МП. Способ получения термостабильных триазиновых каучуков. SU 145748. 01 января 1962.

Knunyants IL, Krasuska MP. A method for producing thermally stable triazine rubbers. SU 145748. January 01, 1962 (in Russian).

30. Кнунянц ИЛ, Полищук ВР. Новые данные о реакциях фторорганических соединений. Усп химии. 1976;45(7):1139–76.

<https://doi.org/10.1070/RC1976v045n07ABEH002685>

Knunyants IL, Polishchuk VR. New data on the reactions of organofluorine compounds. Usp chem. 1976;45(7):1139–76 (in Russian).

<https://doi.org/10.1070/RC1976v045n07ABEH002685>

31. Кнунянц ИЛ, Полищук ВР. Успехи синтеза и исследования фторорганических соединений. Усп химии. 1975;44(4):685–717.

<https://doi.org/10.1070/RC1975v044n04ABEH002272>

Knunyants IL, Polishchuk VR. The success of synthesis and research of organofluorine compounds. Usp chem. 1975;44(4):685–717 (in Russian).

<https://doi.org/10.1070/RC1975v044n04ABEH002272>

32. Серушкин ИЛ, Паншин ЮА, Соколов СВ, Кнунянц ИЛ. Состояние и перспективы развития важнейших фторматериалов. ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1980;25(5):552–72.

Serushkin IL, Panshin UA, Sokolov SV, Knunyants IL. The state and prospects of development of the most important fluoromaterials. ZHVHO named after D.I. Mendeleev. 1980;25(5):552–72 (in Russian).

33. Зефирова НС. Советская органическая химия за 50 лет. Усп химии. 1967;36(11):1901–58.

Zephyrov NS. Soviet organic chemistry for 50 years. Usp chem. 1967;36(11):1901–58 (in Russian).

34. Кнунянц ИЛ, Кильдишева ОВ, Быховская ЭГ. Взаимодействие алифатических окисей с фтористым водородом. II. Докл АН СССР. 1947;57:49–52.

Knunyants IL, Kildisheva OV, Bykhovskaya EG. Interaction of aliphatic oxides with hydrogen fluoride. II. Dokl Academy of Sciences USSR. 1947;57:49–52 (in Russian).

35. Кнунянц ИЛ. О сопряжении связей в ряду фторолефинов. ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1962;7(3):276–82.

Knunyants IL. On the conjugation of bonds in a series of fluorolefins. ZHVO named after D.I. Mendeleev. 1962;7(3):276–82 (in Russian).

36. Толкач ПГ, Башарин ВА, Чепур СВ. Токсический отек легких у лабораторных животных при ингаляции продуктов пиролиза политетрафторэтилена. Медико-биологические и социально-психологические проблемы безопасности в чрезвычайных ситуациях. 2018;2:80–5.

<https://doi.org/10.25016/2541-7487-2018-0-3-80-85>

Pusher PG, Basharin VA, Chepur St. Toxic pulmonary edema in laboratory animals during inhalation of polytetrafluoroethylene pyrolysis products. Biomedical and socio-psychological problems of safety in emergency situations. 2018;2:80–5 (in Russian).

<https://doi.org/10.25016/2541-7487-2018-0-3-80-85>

37. Зейфман ЮВ, Тер-Габриэлян ЕГ, Гамбарян НП, Кнунянц ИЛ. Химия перфторизобутилена. Усп хим. 1984;53(3):431–61.

<https://doi.org/10.1070/RC1984v053n03ABEH003047>

Seifman YUV, Ter-Gabrielyan EG, Gambaryan NP, Knunyants IL. Chemistry of perfluoroisobutylene. Usp Chem. 1984;53(3):431–61 (in Russian).

<https://doi.org/10.1070/RC1984v053n03ABEH003047>

38. Иваницкий ГР, Воробьев СИ. Кровезаменитель «перфторан». Вестник российской академии наук. 1997;67(11):998–1013.

Ivanitsky GR, Vorobyov SI. Blood substitute “perfluorane”. Bulletin of the Russian Academy of Sciences. 1997;67(11):998–1013 (in Russian).

39. Кнунянц ИЛ, Фокин АВ. Покорение «непреступного элемента». М.:1963.

Knunyants IL, Fokin AV. The conquest of the «impregnable element». Moscow: 1963 (in Russian).

40. Волков ВА, Вонский ЕВ, Кузнецов ГИ. Химики. Биографический справочник. Киев; 1984.

Volkov VA, Vonsky EV, Kuznetsov GI. Chemists. Biographical reference book. Kiev; 1984 (in Russian).

41. Кнунянц ИЛ, Соборовский ЛЗ. Технические средства индикации боевых отравляющих веществ. М.; 1943.

Knunyants IL, Soborovsky LZ. Technical means of indicating chemical warfare agents. Moscow; 1943 (in Russian).

42. Марков ВВ, Желтов СС. Военная краснознаменная академия химической защиты имени Маршала Советского Союза С.К. Тимошенко (1932–1982). Исторический очерк. Пикалов ВК, ред. М.; 1982.

Markov VB, Zheltov SS. Military Red Banner Academy of Chemical Protection named after Marshal of the Soviet Union S.K. Timoshenko (1932–1982). A historical sketch. Pikalov VK, Ed. Moscow; 1982 (in Russian).

43. 70 лет на службе отечеству. Манченко ВД. (ред.). М.; 2002.

70 years in the service of the Fatherland. Manchenko VD, Ed. Moscow; 2002 (in Russian).

44. Линькова МГ, Кулешова НД, Кнунянц ИЛ. Тиолактоны. Усп хим. 1964;33(10):1153–83.

Linkova MG, Kuleshova ND, Knunyants IL. Thiolactones. Usp Chem. 1964;33(10):1153–83 (in Russian).

Вклад авторов / Authors' contributions

Все авторы подтверждают соответствие своего авторства критериям ICMJE. Наибольший вклад распределен следующим образом: **А.Н. Петухов** – формирование концепции статьи, сбор, анализ и систематизация информации, изложенной в научной литературе, написание текста, редактирование рукописи; **А.А. Цветков** – критические обсуждения материалов статьи; **Т.В. Шустикова** – составление рисунков и редактирование текста рукописи; **Д.М. Имамов** – редактирование текста рукописи. / All authors confirm that they meet the International Committee of Medical Journal Editors (ICMJE) criteria for authorship. The most significant contributions are as follows: **A.N. Petukhov** has formulated the concept of the study, has collected, analyzed and systematized the scientific data, has written the text of the article, has edited the text; **A.A. Tsvetkov** has made critical review of the article; **T.V. Shustikova** has compiled the figures and has edited the article; **D.M. Imamov** has edited text for the paper.

Сведения о рецензировании / Peer review information

Статья прошла двустороннее анонимное «слепое» рецензирование двумя рецензентами, специалистами в данной области. Рецензии находятся в редакции журнала и в РИНЦе / The article has been doubleblind

peer reviewed by two experts in the respective field. Peer reviews are available from the Editorial Board and from Russian Science Citation Index database.

Об авторах/ Authors

Федеральное государственное казенное военное образовательное учреждение высшего образования «Военная академия радиационной, химической и биологической защиты имени Маршала Советского Союза С.К. Тимошенко (г. Кострома)» Министерства обороны Российской Федерации, 156015, Российская Федерация, г. Кострома, ул. Горького, д. 16.

Петухов Алексей Николаевич. Старший преподаватель кафедры, канд. биол. наук, доцент.

Цветков Алексей Александрович. Начальник кафедры, кандидат химических наук, доцент.

Шустикова Тамара Владимировна. Научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории.

Имамов Динис Миннигалеевич. Младший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории.

Контактная информация для всех авторов: varhbz@mil.ru

Контактное лицо: Петухов Алексей Николаевич, varhbz@mil.ru

Nuclear Biological Chemical Defence Military Academy Named after Marshal of the Soviet Union S.K. Timoshenko (Kostroma) of the Ministry of Defence of the Russian Federation, Gorkogo Street, 16, Kostroma 156015, Russian Federation.

Aleksey N. Petukhov. Senior Lecturer of the Department. Cand. Sci. (Biol.), Associate Professor.

Alexey A. Tsvetkov. Head of the Department, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor.

Tamara V. Shustikova. Researcher of the Scientific and Researcher Department.

Dinis M. Imatov. Junior Researcher of the Scientific and Researcher Department.

Contact information for all authors: varhbz@mil.ru

Contact person: Aleksey N. Petukhov; varhbz@mil.ru