

С.В. Лебедев

**Избранные работы по
органической химии**

Классики науки

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 54
ББК 24
С11

C11 **С.В. Лебедев**
Избранные работы по органической химии: Классики науки / С.В. Лебедев –
М.: Книга по Требованию, 2022. – 673 с.

ISBN 978-5-458-32862-3

С именем С. В. Лебедева неразрывно связано одно из крупнейших достижений органической химии XX в. — промышленный синтез каучука. Являясь достойным продолжателем Бутлеровской школы, С. В. Лебедев на основе своих классических работ в области химии непредельных соединений (особенно их полимеризации) создал необходимые теоретические предпосылки для решения этой проблемы, долгое время являвшейся предметом многочисленных, но практически безуспешных исследований химиков многих стран. В настоящее издание вошли избранные работы С. В. Лебедева в основном теоретического характера в области полимеризации и гидрогенизации непредельных соединений, а также синтеза дивинила, которые представляют интерес для широких кругов химиков. Работы С. В. Лебедева с сотрудниками, посвященные вопросам, связанным с промышленным синтезом каучука, с изучением свойств и разработкой методов его применения в резиновой промышленности, как материалы, представляющие интерес для более узкого круга читателей, в сборник не включены. Из этих работ помещена только статья С. В. Лебедева „О синтетическом каучуке и о создании промышленности синтетического каучука в СССР“, в которой автор подвел в 1932 г. итоги своим работам в этой области и наметил пути ее дальнейшего развития.

ISBN 978-5-458-32862-3

© Издание на русском языке, оформление

«YOYO Media», 2022

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2022

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

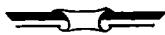
Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, кляксы, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.



ИЗБРАННЫЕ РАБОТЫ
ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ



1

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДВУЭТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

ГЛАВА I

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ ЯВЛЕНИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Бесконечное разнообразие и многочисленность органических веществ обязаны своим существованием той причине, которую называют пассивным сопротивлением. Не будь этой причины — громадное большинство органических соединений перестало бы существовать: органическая химия — область веществ по преимуществу неустойчивых. Весьма понятно, что полимеризация как процесс, направляющий частицы к более устойчивым формам, широко распространена в области органических соединений.

Не боясь впасть в преувеличение, можно сказать, что большинство ненасыщенных органических соединений при тех или иных условиях может полимеризоваться. Одни вещества в силу условий, которые в настоящее время не поддаются учету, оказываются настолько неустойчивыми, что процесс полимеризации совершается самопроизвольно; другие, для того чтобы этот процесс мог осуществиться, требуют воздействия света, высокой температуры или таких энергичных агентов, как серная кислота, фтористый бор, безводный хлористый цинк.

В этом втором случае роль катализатора как фактора, уменьшающего величину пассивного сопротивления, выступает с особен-

ной яркостью. Альдегиды жирного ряда могут в обычных условиях сохраняться неопределенно долгое время; при введении незначительного количества серной или соляной кислоты процесс полимеризации протекает настолько бурно, что иногда носит характер взрыва.^[1]

Роль температуры в уменьшении пассивного сопротивления очень наглядно подтверждается полимеризацией некоторых эфиров акриловой кислоты. По моим наблюдениям пропиловый эфир этой кислоты целыми месяцами сохраняется в неизменном виде; его можно перегонять, если действовать медленно и осторожно, но при малейшем перегревании наступает чрезвычайно энергичная реакция полимеризации.^[2]

Применяя энергичные агенты, можно заполимеризовать такие прочные тела, как этилен, пропилен и другие этиленовые углеводороды, но в этих условиях процесс полимеризации осложняется рядом побочных реакций, затемняющих основной процесс. Изобутилен и еще более стойкий этилен путем нагревания при высоком давлении были превращены Ипатьевым¹ в ряд полимерных форм. В этом случае полимеризация велась у тех температурных пределов (350—400°), когда большинство органических соединений разрушается; на разложение указывает то обстоятельство, что наряду с полимерными формами этилена и изобутилена Ипатьев получал свободный водород и значительное количество предельных углеводородов. Опыты Ипатьева можно отнести к области полимеризации лишь с большими оговорками.

Случаи полимеризации, правда редко, встречаются среди типичных неорганических соединений. Любопытный образчик представляет изученный Стоксом² ряд полимерных форм фосфонитрохлорида общей формулы (PNCl_2) и метаfosфимовой кислоты состава (PNO_2H_2) . Стокс выделил три-, тетра-, пента-, гекса- и полимеры. О строении этих веществ можно пока высказывать только более или менее вероятные предположения. Полимерные формы этих веществ сравнительно легко диссоциируют. Область явлений полимеризации зна-

¹ ЖРХО, 43, 1420 (1911).

² Am. Chem. J., 18, 629 (1896); 19, 782 (1897); 20, 740 (1898).

чительно расширится, если к ней отнести те явления, которые носят название ассоциации. Это вполне допустимо, раз не установлено принципиального различия между силами, заставляющими тела ассоциировать в одних случаях и полимеризоваться — в других. Во всяком случае между этими двумя категориями явлений нельзя провести резкой границы; можно построить ряд, у которого один крайний член представит типичный случай ассоциации, другой — такой же типичный случай полимеризации, а промежуточные члены дадут ряд постепенных переходов. Можно говорить об ассоциации воды, уксусной кислоты и о полимеризации альдегида, циклопентадиена и изопрена из соображений удобства, кладя в основу деления случайные, индивидуальные признаки — относительную легкость диссоциации или прочность сложной частицы.

В случае типичной ассоциации нельзя найти различия в химических реакциях мономерной и полимерной форм; это или потому, что при легко протекающей диссоциации реагирует лишь мономерная форма, всегда более активная, или же потому, что не найден достаточно чувствительный реагент для полимерной формы.

Паральдегид, продукт типичной полимеризации, реагирует как мономерный альдегид; при подходящих условиях температуры и давления как жидкая, так и газообразная фазы состоят из смеси мономерных и тримерных молекул. Подобный же случай представляет циклопентадиен. При комнатной температуре он весьма быстро переходит в димерную форму, кристаллическую, вполне индивидуальную, а при 150° пар его состоит из смеси мономерных и димерных частиц, т. е. в этих условиях он представляет типичный случай ассоциации. Подобными же свойствами обладают полимеры кетенов.¹

Существует несколько типов полимеризации; прочность сложной молекулы зависит и от типа полимеризации и от индивидуальных свойств вещества. Кроме приведенных выше, известно немало случаев, когда процессы полимеризации обратимы. Практическая необратимость большинства процессов полимеризации объясняется или тем, что точка обратимости лежит за температурными преде-

¹ Штаудингер, В., 44, 521 (1911).

лами прочности частицы, или большой величиной пассивного сопротивления. Можно надеяться, что усовершенствования лабораторной техники, более близкое знакомство с индивидуальными особенностями веществ и, в особенности, применение катализаторов позволяют уменьшить силу пассивного сопротивления и провести процессы диссоциации даже для таких веществ, которые отличаются большой прочностью. Почти количественное разложение дипентена на две частицы изопрена, осуществленное в недавнее время Штаудингером и Клевером,¹ Готлибом и Гарриесом² и Остромысленским,³ служит хорошей иллюстрацией развиваемой здесь мысли.^[3]

ОБРАЗОВАНИЕ КОЛЬЧАТЫХ СИСТЕМ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Рассматривая в совокупности случаи полимеризации, которые по настоящему времени наблюдались или изучались, можно статистически притти к некоторым положениям, которыми в самых общих чертах определяются некоторые правильности, имеющие место при полимеризации.

Прежде всего бросается в глаза, что за немногими исключениями процесс полимеризации ведет к образованию кольччатых систем. Исключения из этого правила немногочисленны. Сюда надо отнести полимеризацию изобутилена Бутлерова, хлористого изобутенила Погоржельского,⁴ стирола Штоббе,⁵ нитрилов Е. Мейера. Строение димеров установлено для трех из приведенных случаев. Для димера хлористого изобутенила известно лишь, что он имеет непредельный характер. Во всех четырех случаях димерная форма имеет открытую цепь. Кроме того, Гарриес и Кондаков полагают, что при полимеризации углеводородов типа дивинила образуются димеры с открытой цепью. Кондаков допускает также, что при полимеризации производных аллена образуются, хотя и

¹ В., 44, 2212 (1911).

² А., 383, 229 (1911).

³ Дневник II Менделеевского съезда, № 3 (1911).

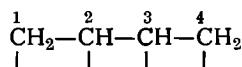
⁴ ЖРХО, 36, 1181 (1904).

⁵ А., 371, 287 (1909).

в промежуточной фазе, димеры того же характера. В дальнейшем я привожу экспериментальные данные, которые говорят за то, что мнение Гарриеса и Кондакова ошибочно.^[4] Несомненными можно принять четыре вышеприведенных случая; из них изобутилен, стирол и нитрилы полимеризованы в присутствии катализаторов, так сказать, насищенно,^[5] условия полимеризации хлористого изобутенила не выяснены. Оставляя в стороне эти случаи, можно принять за правило, что в громадном большинстве случаев процесс полимеризации ведет к образованию кольчватых систем.^[6] Исключение из этого правила надо ожидать для тех пока немногочисленных соединений, которые функционируют в качестве одновалентных групп (напр. трифенилметил).

Объяснение этому явлению надо искать в характере ненасыщенности, общем почти всем органическим соединениям.^[7] Во-первых, свободные валентности присутствуют в парном числе и утилизируются попарно; во-вторых, при утилизации только части свободных валентностей оставшиеся имеют смежное положение, т. е. конкретизируют многократную связь.^[8]

Так, в бутадиене



могут быть попарно утилизированы валентности 1 и 2, 3 и 4, 1 и 4, но не 1 и 3, 2 и 4.

Эти два положения, лежащие в основании учения о многократных связях, определяют характер кольчватых систем, образующихся при полимеризации: в кольцо может войти только четное число атомов.

В простейшем случае, когда в образовании кольца принимают участие смежные свободные валентности, образуется четырехчленное кольцо: алленовые углеводороды, кетены.

В более сложном случае, при полимеризации веществ типа дивинила, мысленно образование четырехчленного кольца (насыщение свободных валентностей 1 и 2 у каждой частицы), шестичленного (utiлизация сродств 1 и 2 одной частицы и 1 и 4 другой),^[9] вось-

мичленного (у обеих частиц 1 и 4). Наконец, путем утилизации сродств 1 и 4 мыслимо образование кольца из любого числа молекул; в этом случае число членов кольца должно быть кратным четырем. Образование шестичленного кольца для веществ этого типа констатировано как общее правило; четырехчленные кольца как мало устойчивые могут, повидимому, образоваться при наличии особых заместителей в частице дивинила. Так, присутствие фенильной группы в бутадиене настолько нарушает правильности, наблюдаемые в скоростях полимеризации углеводородов этого типа, что для этого случая можно ожидать отклонений от обычного типа полимеризации. Образование свободных восьмичленных колец, которые в данном случае должны иметь две двойные связи, мало вероятно; такие системы очень неустойчивы.^[10] Наконец, образование колец большим числом членов, кратным четырем, принимается некоторыми авторами в природном каучуке и полимерах углеводородов типа дивинила; к этому вопросу мне придется вернуться впоследствии.

Углеводороды типа диаллила на основании изложенных выше соображений могут образовать лишь четырехчленные кольца.

РОЛЬ ПРОЦЕССОВ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ПОЛИМЕРНЫХ ФОРМ

Однако вышеприведенные соображения дают лишь намеки на те процессы, которые в действительности могут иметь место при полимеризации. Условия устойчивости отдельных форм в сущности совсем неизвестны; те немногие эмпирические правила, которые имеются в нашем распоряжении, далеко недостаточны для суждения о том, какой путь изберут частицы вещества для образования полимерной формы. Простой в сущности процесс полимеризации может осложниться теми изменениями, которые испытывает мономерная частица в период, предшествующий полимеризации, и теми, которые происходят в полимерной частице после ее образования. Я имею в виду явления изомеризации, так широко распространенные в области непредельных соединений. С этим фактором необходимо считаться особенно в тех случаях, где по тем