

ПЕРСОНАЛИИ

УДК 678.7(092)

Сергей Васильевич ЛЕБЕДЕВ

(К 100-летию со дня рождения)

25 июля 1974 года исполнилось 100 лет со дня рождения Сергея Васильевича Лебедева, одного из виднейших химиков нашей страны, создателя отечественного синтетического каучука.

С. В. Лебедев окончил гимназию в г. Люблине в 1895 году и поступил на естественное отделение физико-математического факультета Петербургского университета. Уже в 1897 году он приступает к научным исследованиям в лаборатории Алексея Евграфовича Фаворского, работы которого в области изомеризации ацетиленовых углеводородов своей новизной и оригинальностью привлекали к себе начинающих ученых. Обстановка в этой лаборатории весьма благоприятствовала развитию природных дарований Сергея Васильевича, а общение с прославленным учителем сыграло большую роль в выборе области самостоятельной научной деятельности. Этой областью, по совету А. Е. Фаворского, явилось изучение полимеризации ненасыщенных соединений. Однако обстоятельства сложились таким образом, что только с середины 1908 года С. В. Лебедев смог приступить к систематическим исследованиям термической полимеризации двуэтilenовых углеводородов, требовавшим затраты огромного труда, большой выдержки и высокого экспериментального мастерства. Он был блестящим экспериментатором-химиком и экспериментатором-механиком и стремился прививать эти качества своим ученикам.

Уже в те годы С. В. Лебедев применял физические методы не только для характеристики органических соединений, но и как инструмент для установления их строения (рефрактометрия, парахор и др.). Вместе с тем, он широко привлекал новые химические методы для исследования структуры ненасыщенных соединений. Так, впервые в нашей стране им был использован для этих целей озонолиз, что особенно важно для высокомолекулярных ненасыщенных продуктов.

На протяжении 1908–1912 гг. С. В. Лебедев изучал термическую полимеризацию углеводородов ряда дивинала и ряда аллена. Эти исследования явились предметом его магистерской диссертации, успешно защищенной в 1913 г. и опубликованной в виде монографии под названием «Исследование в области полимеризации двуэтilenовых углеводородов». Уже в то время было ясно огромное научное и практическое значение этих исследований. Достаточно привести выдержку из отзыва одного из виднейших ученых того времени профессора Петербургского университета Л. А. Чугаева, который писал: «Монография заключает два самостоятельных научных исследования, из которых каждое достойно быть поставленным в ряд самых выдающихся работ по химии, появившихся в России за последние десятилетия». В заключение Л. А. Чугаев отмечает техническое значение каучука, синтез которого сделался важнейшей очередной проблемой прикладной химии.

В своей работе С. В. Лебедев установил основные закономерности полимеризации углеводородов ряда дивинала. Им было показано, что при термической полимеризации образуется как димерная, так и полимерная формы, относительные количества которых зависят от температуры процесса: с повышением ее возрастает количество димера и падает количество полимера. При постоянной температуре относительные количества димера и полимера остаются постоянными. Особо отмечалась роль катализаторов в процессе полимеризации и, в частности, кислорода.

Строгий подход к постановке экспериментов и оценке результатов исследований позволил С. В. Лебедеву отказаться от заманчивого представления о существовании обратимого равновесия в системе димер  $\rightleftharpoons$  мономер  $\rightleftharpoons$  полимер, так как отношение между димером и полимером, установившееся при определенной температуре, уже не может быть изменено с изменением последней, и, кроме того, как димер, так и полимер в условиях опытов вполне устойчивы. «Таким образом, — пишет С. В. Лебедев, — равновесия со всеми присущими ему признаками в системе димер — мономер — полимер нет. Это система особого рода. В ней надо видеть необ-

ратимый в данных температурных условиях процесс, идущий одновременно по двум направлениям — в сторону образования димера и в сторону образования полимера. Каждый из этих процессов протекает со своей скоростью, так как отношение скоростей при постоянной температуре — величина постоянная, то постоянными должны быть и отношения количеств димера и полимера».

С. В. Лебедевым впервые установлено, что при димеризации сопряженных диенов происходит 1,4—1,2-присоединение, и подтверждено это правило на структуре всех изученных им димеров, а также обоснован новый подход к структуре димеров циклопентадиена и 1,3-циклогексадиена. Через два десятилетия этот тип присоединения, открытый С. В. Лебедевым, был подробно изучен на разнообразных системах и в настоящее время известен как реакция Дильса — Альдера.

Важно отметить, что, использовав метод озонолиза, С. В. Лебедев впервые показал, что полимеры дивинила, изопрена и диизопропенила содержат такое же структурное звено, что и природный каучук.

Что же касается механизма термополимеризации сопряженных диенов, то, по мнению С. В. Лебедева, вначале происходит образование неустойчивого парного комплекса, общего как димеру, так и полимеру; этот комплекс можно рассматривать как свободный полирадикал, который затем переходит частично в циклический димер и, частично реагируя с новыми молекулами мономера, превращается в полимер.

Иначе протекает термическая полимеризация алленовых углеводородов, для которых характерен непрерывный ряд низкомолекулярных форм от димера до гексамера включительно. Димеру аллена С. В. Лебедев приписал структуру 1,2-диметиленцикlobутана; соответственную структуру имеют и его гомологи. Более высокие полимеры алленов являются полиспираниями с четырехчленными циклами. Димеры алленов содержат сопряженную систему двойных связей и, таким образом, сами могут рассматриваться как мономеры с сопряженными связями. Естественно, это внесло дополнительные трудности в изучение этих систем.

Большой интерес представляют выведенные С. В. Лебедевым кинетические закономерности. Для этих целей им были проведены опыты с учетом критических температур кипения изучавшихся углеводородов. Было установлено, что в рядах изомерных соединений при перемещении заместителей от крайних атомов углеродной цепи к средним скорость полимеризации возрастает, а при обратном перемещении она убывает. Скорость полимеризации циклических углеводородов с сопряженными связями больше по сравнению с соответствующими углеводородами с открытой цепью. Наконец, в гомологическом ряду углеводородов увеличение массы заместителей при средних атомах сопряженной системы повышает скорость полимеризации, а увеличение массы заместителей при крайних атомах понижает ее.

Магистерская диссертация С. В. Лебедева получила в свое время высокую оценку. Академия наук присудила ему в 1914 году премию и золотую медаль. Эта работа не потеряла значения и до настоящего времени.

Без преувеличения можно сказать, что исследование полимеризации углеводородов ряда дивинила явилось той отправной точкой, которая привела С. В. Лебедева уже в советское время к созданию промышленного синтеза каучука. Что касается алленовых углеводородов, то их практическое использование еще ждет своей очереди, что связано с отсутствием до сих пор доступных методов их синтеза. Только в последние годы эта область начинает разрабатываться, и можно надеяться, что уже в ближайшие годы аллены найдут выход в практику.

В дальнейших исследованиях С. В. Лебедев все свое внимание уделяет изучению нестойких молекул. Он отмечает, что среди непредельных соединений можно найти представителей самых разнообразных степеней нестойкости — от таких, которые самопроизвольно изменяются на глазах наблюдателя, до таких, которые могут сохраняться без изменения неопределенно долгое время. «Нестойкие молекулы», — писал он, — осуществляют переход к более стойким формам, отвечающим изменившимся условиям тремя разными путями: 1) путем изомеризации, 2) путем распада (деполимеризации) и 3) путем полимеризации». Эти три направления и являлись программой научной деятельности Сергея Васильевича на протяжении всей его жизни.

С конца 1916 г. С. В. Лебедев работает на кафедре химии Военно-медицинской академии. Эта кафедра имела славное прошлое: многие годы ее возглавлял прославленный ученый Н. Н. Зинин. По свидетельству А. М. Бутлерова она являлась центром, вокруг которого группировались химики не только Петербурга, но и всей России. После Зинина кафедру возглавили его ученики: вначале химик и композитор А. П. Бородин, а после его смерти А. П. Дианин.

В лаборатории этой кафедры С. В. Лебедевым и его учениками (А. И. Якубчик, Г. Г. Коблянский, М. С. Платонов) были выполнены исследования по каталитической гидрогенизации непредельных соединений. Гидрогенизация, осуществленная С. В. Лебедевым, превратилась в простой и удобный метод установления строения непредельных соединений, требующий минимального количества вещества и минимальной затраты времени.

В этих работах была изучена гидрогенизация над платиновым катализатором этиленовых соединений различных степеней замещения при двойной связи, соеди-

нений с сопряженными связями, производных ацетилена и винилацетилена. Полученные обширные данные выявили четкие закономерности в скорости и направлении гидрогенизации, чему в немалой степени способствовал сконструированный и построенный С. В. Лебедевым оригинальный прибор для катализитической гидрогенизации.

С. В. Лебедев не ставил перед собой задачу создания новой теории катализа. «Мы довольствуемся тем, — писал он, — что допускаем образование нестойких промежуточных соединений (адсорбционного характера) между катализатором и непредельными молекулами, и принимаем, что гидрогенизации подвергаются лишь те молекулы, которые адсорбированы катализатором».

Важнейшими результатами изучения гидрогенизации этиленовых соединений над платиновым катализатором явилось установление того факта, что для большинства исследованных объектов значительная часть процесса протекает с постоянной скоростью и, таким образом, к ним неприменимо уравнение реакции первого порядка.

Было четко установлено, что скорость и характер гидрогенизации отдельных веществ определяется степенью замещения при двойной связи. С наибольшей скоростью гидрогенизируются однозамещенные производные, с наименьшей — четырехзамещенные этилены. Однозамещенные этилены гидрогенизируются с постоянной скоростью практически до конца процесса. Симметричные дизамещенные этилены имеют постоянную скорость гидрогенизации лишь в первой половине процесса, после чего наблюдается постепенное падение скорости. Несимметричные дизамещенные, а также трех- и четырехзамещенные этилены гидрогенизируются, как правило, с непрерывно падающей скоростью.

Весьма важны результаты, полученные для смесей этиленовых соединений. На большом числе примеров установлено, что в смесях соединений, имеющих одинаковые степени замещения, компоненты гидрогенизируются совместно с общей скоростью, даже в том случае, когда для каждого из них, отдельно взятого, скорости различаются.

В смесях веществ с различными степенями замещения компоненты гидрогенизируются с различными скоростями. Обычно, вещество с меньшей степенью замещения гидрогенизируется первым и с большей скоростью. На кривых гидрогенизации для таких смесей имеются достаточно четкие переломы. Аналогичное явление наблюдается и для циклических систем.

Таким образом, для установления структуры соединения достаточно прибавить к нему стандартное вещество с определенной степенью замещения при двойной связи. Если на кривой гидрогенизации нет перелома, очевидно, имеется одинаковая со стандартом степень замещения при двойной связи.

Метод Лебедева позволяет определить индивидуальность испытуемого вещества как по количеству присоединившегося водорода, так и по характеру кривой гидрогенизации. Этим методом был количественно определен состав смеси амиленов, полученной дегидратацией изомилового спирта брожения, содержащей четыре изомерных углеводорода, а также смеси трех изомерных диметилицлогексенов и т. п.

Большой интерес представляет изучение катализитической гидрогенизации сопряженных диенов, которые могут быть подразделены на три типа. В одном из них первая молекула водорода присоединяется в положения 1 и 4 сопряженной системы. К этому типу относятся диены, содержащие четыре замещающие группы на концах молекулы.

Ко второму типу относятся диены, не подчиняющиеся правилу Тиле. Первую молекулу водорода они присоединяют как в положения 1 и 4, так и в положения 1 и 2, равно как и в положения 3 и 4. К этому типу относятся такие углеводороды как дивинил, изопрен, циперилен, дизопропенил. К третьему типу относятся диены, которые гидрогенизируются одновременно во всех направлениях. Такие соединения, видимо, редки.

Наибольший интерес представляют диены второго из перечисленных типов. На кривых гидрогенизации этих соединений имеется так называемая «критическая точка», соответствующая полному исчезновению сопряжения связей. Для изопрена она отмечается после присоединения 70% водорода. Близкие величины «критических точек» наблюдаются также для дивинила, циперилена и дизопропенила. Количественно это удалось определить, учитывая, что после «критической точки» углеводородная смесь содержит три моноолефина различных степеней замещения и на кривых гидрогенизации обнаружены соответственно три участка.

Установленные С. В. Лебедевым закономерности внесли большой вклад в сложную область гетерогенного катализа и облегчили систематизацию экспериментального материала по гидрогенизации. К этому же времени относятся его исследования в области катализитической полимеризации и изомеризации ненасыщенных углеводородов с использованием в качестве катализатора фторидина и ему подобных отбелывающих глин.

Большое внимание было уделено катализитической полимеризации простейших ненасыщенных углеводородов и в особенности изобутилена (Е. П. Филоненко, Г. Г. Коблянский, И. А. Лившиц, Ю. А. Боргман). Можно сказать, что в этой области С. В. Лебедев начал с того, к чему, в свое время, пришел А. М. Бутлеров. Была выделена большая гамма полимерных изобутиленов со степенью полимеризации от 2 до

200, выяснено влияние температуры на степень полимеризации изобутилена и установлена структура полимерных форм. Позднее привлечение метода комбинационного рассеяния света позволило уточнить ряд предположительных структур (Я. М. Слободин, К. В. Нельсон).

С. В. Лебедев считал, что для понимания процесса полимеризации многое может дать изучение противоположного процесса — деполимеризации полимеров. Одновременно с полимеризацией в лаборатории изучали деполимеризацию полизобутиленов на том же катализаторе (Г. Г. Коблянский).

Наряду с изобутиленом были исследованы изоамилены (И. А. Виноградов-Волжинский), псевдобутилен (С. М. Орлов), а также углеводороды, содержащие, кроме двойной связи, трет. бутильный радикал (Н. А. Кудрявцев). Эти исследования были прекращены после смерти Сергея Васильевича. Уже значительно позднее появились сведения об использовании полизобутиленов в качестве присадки к смазочным маслам, а также о получении каучукоподобного полимера изобутилена. Каталитические свойства отбелывающих глин были использованы и для изучения изомеризации углеводородов ряда диаллила и аллена (Я. М. Слободин).

Наибольшую известность и славу принесли С. В. Лебедеву работы по созданию промышленного способа получения синтетического каучука.

В первой половине апреля 1926 г. ВСНХ СССР объявил конкурс на «наилучший способ получения искусственного каучука» со сроком представления работы и образца каучука не менее 2 кг не позднее 31 декабря 1927 г. По условиям конкурса каучук должен быть не хуже среднего природного продукта, а его цена не должна превышать средней цены на каучук за последние 5 лет. Способ должен был допускать возможность массового технического освоения. Таким образом, на эту сложную работу отводилось немногим более полутора лет.

Вскоре С. В. Лебедев организовал небольшую группу химиков, в основном из своих учеников, которые приступили к работе (А. В. Воронова, Ф. Н. Воронов, И. А. Виноградов-Волжинский, С. Г. Клибиркштис, В. П. Краузе, Я. М. Слободин, А. И. Якубик).

Работы велись в трех различных направлениях, диктовавшихся природными ресурсами страны. Исходными материалами служили: скипидар, нефть, спирт. Первый являлся сырьем для получения изопренена, а остальные два — для дивинила.

Пиролиз скипидара и его отдельных фракций вскоре был оставлен, так как выделить из пиролизата изопрен необходимой степени чистоты в то время было очень сложно.

Из двух остальных видов сырья для получения дивинила предпочтение с самого начала было отдано спирту, так как С. В. Лебедев считал, что из спирта дивинил может быть получен с более высокими выходами, должен содержать меньшие количества вредных примесей и может быть легче очищен. Нефть была оставлена в качестве резервного сырья на случай неудачи со спиртовым способом \*.

Основным звеном в этой работе Сергей Васильевич считал получение дивинила, так как удовлетворительных методов его получения не существовало.

Огромной заслугой С. В. Лебедева является использование для синтеза дивинила из спирта катализаторов, обладающих одновременно как дегидрогенизирующими, так и дегидратирующими действием. В результате сотен опытов были подобраны катализаторы с такими свойствами, являющиеся либо индивидуальными продуктами, либо сложными смесями. Применение таких катализаторов привело к быстрому успеху. Выходы дивинила удалось повысить вначале до 15, затем до 26%. Позднее, уже в лаборатории опытного завода выходы были повышены еще в 2–2,5 раза (Г. М. Коган) и оказались близкими к теоретическим (~54%).

Отдельно стоял вопрос о полимеризации дивинила. Опыт С. В. Лебедева показал, что использовать термическую полимеризацию нельзя, так как это приводит к низким выходам плохого по технологическим характеристикам полимера. Большая часть мономера при этом превращалась в димер, который не мог быть превращен в каучук и безвозвратно терялся. При выборе возбудителя полимеризации С. В. Лебедев остановился на металлическом натрии. Было известно, что полученный таким способом каучук по своей структуре отличается от структуры природного каучука, но выбор этого способа полимеризации был обусловлен тем, что такой каучук мог быть вполне пригоден для его превращения в резину нужного качества. Практика подтвердила правильность выбранного решения.

Ответ на вопрос о том, почему С. В. Лебедев с самого начала не отдал предпочтения изопрену, можно получить из его статьи в Технической энциклопедии, где он, в частности, писал: «Химия синтетического каучука сейчас достаточно определенно намечает пути своего дальнейшего развития. Если до недавнего времени стремилась она к тому, чтобы синтетический каучук возможно точнее копировал свойства природного каучука, то в настоящее время задача становится значительно шире. всякая новая форма синтетического каучука приносит новый комплекс свойств, которых нет ни у природного каучука, ни у других синтетических каучуков». Правильность этих

\* В 1931 г., когда в стране появился гидролизный спирт, сразу же были поставлены опыты по определению его пригодности для синтеза дивинила, а также опыты по кислотной гидратации этилена.

взглядов подтвердила практика. Вскоре после синтеза дивинилового каучука, еще при жизни С. В. Лебедева, создается хлоропреновый каучук (А. Л. Клебанский), затем А. Е. Фаворский и С. И. Колядин синтезируют изопрен из ацетона и ацетиленса и каучук на его основе (И. К. Ставицкий). После смерти С. В. Лебедева были синтезированы каучуки на основе других диеновых и этиленовых углеводородов и их производных. С тех пор список мономеров, используемых для этих целей, непрерывно возрастает. В настоящее время промышленность нашей страны производит около 80 типов синтетических каучуков различного назначения.

Впоследствии использованием металлического натрия в различных дисперсных формах, а дивинила – в разных агрегатных состояниях (Г. Г. Коблянский) удалось существенно улучшить качество каучука. Естественным дальнейшим шагом в этом направлении была замена металлического натрия на другие щелочные металлы и в особенности на литий (Г. Г. Коблянский, М. А. Крупышев). Позднее, когда был осуществлен полупромышленный синтез изопрена, литий был применен для получения стереорегулярных изопреновых каучуков (А. А. Коротков). Существенную роль в улучшении свойств синтетического каучука сыграло применение в качестве инициаторов полимеризации окислительно-восстановительных систем (Б. А. Долгоплоск).

Для того, чтобы показать, как начинались работы по синтезу дивинила из спирта, достаточно привести выдержку из речи С. В. Лебедева на торжественном заседании Академии наук 18 ноября 1932 года.

«К середине 1926 года я организовал группу химиков, преимущественно моих учеников, которые согласились принять участие в работе. Работа была налажена в Ленинграде в химической лаборатории Военно-медицинской академии, которой я заведовал. Эта группа совершенно безвозмездно, во внеслужебное время, по вечерам и выходным дням вела работу, причем во вторую половину 1927 года, чтобы поспеть к сроку, работа велась с величайшим напряжением. Работа этих моих помощников была тем фундаментом, на котором построена возникающая на наших глазах новая отрасль промышленности – промышленность синтетического каучука».

Трудно переоценить роль С. В. Лебедева в деле создания новой для страны отрасли промышленности. СССР стал первой в мире страной, производящей СК. Признанием заслуг Сергея Васильевича является награждение его в 1931 году орденом Ленина. В том же году он был избран членом-корреспондентом Академии наук СССР, а в 1932 году – ее действительным членом.

Память С. В. Лебедеваувековечена присвоением его имени Институту синтетического каучука, его именем названа улица в Ленинграде, где он жил, установлены мемориальные доски на зданиях, где жил и работал.

За 47 лет, прошедших с момента создания СК, наука и промышленность прошли все стадии развития от младенчества до полной зрелости. К настоящему времени в СССР имеется высокоразвитая промышленность СК. В стране производятся все основные типы каучуков и практически полностью удовлетворяются нужды народного хозяйства в этом важнейшем виде продукции. Это и является лучшим памятником Сергею Васильевичу Лебедеву – ученому и гражданину.

Я. М. Слободин