

586

# ПРИРОДА

АПРЕЛЬ

ОТРИСК ИЗ № 4  
ЗА 1968 ГОД

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

ний астрономы не имели возможности оценить характера поверхностных свойств Луны. Это уже давно позволяли делать оптико-физические исследования поверхности Луны с помощью фотометрии и радиофизики.

Общеизвестно, что чем шероховатее поверхность, тем более серой она выглядит. Мелкие шероховатости создают невидимые простому глазу тени, больше поглощают падающего света по сравнению с полированными поверхностями того же цвета и материала. Это свойство отражающих поверхностей имеет прямое отношение к изучению оптических особенностей материалов, устилающих Луну. Но поверхность Луны, очевидно, покрыта своеобразным «космическим лаком», подобно тому как каменистые пустыни Земли покрыты «лаком пустыни». Это, естественно, сглаживает оптические свойства лунных пород, и они могут быть исследованы лишь специальными методами спектроскопии, поляриметрии и т. д.

Наиболее широко проведены исследования оптических свойств лунных деталей Харьковской астрономической обсерваторией. Каталог 170 деталей, составленный В. А. Федорце (Езерской), в настоящее время является самым большим каталогом, который пока не превзойден никакими фотоэлектрическими каталогами. Теоретические работы американского исследователя Б. Хапке дали естественное обоснование оптическим свойствам наружного слоя поверхности Луны. По предположениям этого исследователя, солнечный свет, достигая поверхности Луны, пропадает в глубоких «колодцах», где полностью поглощается их «стенками». Только около десяти процентов солнечного света, отразившись от лунной поверхности между этими «колодцами», и создает яркость Луны или ее отдельных деталей.

Гипотеза Хапке приводит к представлению о «мшистой» или кораллоподобной структуре отражающего слоя поверхности Луны. Хапке и Т. Голд в связи с этим развивают представление о лунной поверхности как о поверхности, слагающейся из раздробленных частиц, спекаемых в вакууме. Однако их представлениям противоречат данные прилуннившихся автоматических станций «Луна-9» и «Луна-13». Но эти разногласия, вообще говоря, примиримы. Оба космических аппарата находились в кратерах (лунках), где структура лунной поверхности несомненно имеет свои особенности, связанные с более молодым возрастом лунок. Естественно, что «мшистость» этих каверн, видимых сбоку, должна быть небольшой. Так, может быть, Хапке прав? Пока сказать об этом определенно нельзя. Что поможет решить эту проблему: земные наблюдения или космические исследования? Практика вакуумных исследований говорит о слипании частиц (это называется адгезией). Должно ли слипание быть сплошным? Для ответа на этот вопрос нужны всесторонние лабораторные анализы. Но здесь мы вплотную уже подходим к проблеме исследования структуры лунной поверхности автоматическими станциями. Эта проблема — предмет другой статьи. Отдельного рассмотрения заслуживают и радиоастрономические исследования лунной поверхности, проведенные Горьковским научно-исследователь-

ским радиофизическим институтом под руководством В. С. Троицкого и Физическим институтом им. П. Н. Лебедева АН СССР, группой под руководством А. Е. Соколовича<sup>1</sup>.

### Оптическая локация деталей Луны

Мы коснемся еще одного, не связанного с отдельными лунными образованиями вопроса. Речь идет о первых опытах оптической локации Луны. Они были произведены в США и в СССР в 1962—1963 гг. Экспериментальные установки во всех случаях представляли собою рубиновые лазеры, помещенные в фокусе крупных рефлекторов. Лазеры посылали в точных направлениях оптические импульсы с частотой мигания по 1000 и более раз в секунду. В фокусе рефлекторов находились и приемники (фотоумножители), чувствительные к отраженному от Луны и вернувшемуся в телескоп сигналу от лазера. Длина волны излучения, посылавшегося рубиновым лазером, — 0,69 мк. Американские исследователи получили отраженный от лунных деталей сигнал в мае 1962 г. Они лоцировали кратеры Альбатений, Кеплер, Тихо и Лонгомонтан. Советские исследования проводились на крымских обсерваториях в сентябре 1963 г. Так, 12 сентября на Южной станции ГАИШ при помощи телескопа с зеркалом диаметром 125 см была проведена оптическая локация кратера Прокл, который находился на неосвещенной стороне Луны. На следующий день на соседней Крымской астрофизической обсерватории АН СССР была проведена оптическая локация кратера Альбатений телескопом ЗТШ, имеющим диаметр зеркала 2,6 м. Мощность посылаемых при локации лучей составляла 50—70 дж, а длительность импульса — 0,002 сек. В ответном сигнале на площадь диафрагмы приходило всего несколько фотонов. После учета рассеяния света и пепельного света Луны на долю отраженного ею излучения лазера оставалось лишь 2 фотона.

Эти первые эксперименты открывают новые возможности изучения рельефа Луны. Нет сомнения, что таким путем в недалеком будущем будут решаться весьма сложные задачи в этой области.

В самое последнее время появилось еще одно, сказочное по своим возможностям, направление — гамма-локация Луны с использованием эффекта Миссбауэра<sup>2</sup>. Точность измерения рельефа и расстояния до Луны с его помощью будет феноменальной. Но пока это лишь та далекая перспектива, какой для прошлых поколений была, например, оптическая локация (основы ее — посылка луча к Луне — были предсказаны в одном из рассказов А. Н. Толстого).

Вряд ли удалось в одной статье охватить все стороны исследования нашей соседки — Луны. Несомненно, многие проблемы еще не стали актуальными. Многое еще нужно начинать заново. Но первые важнейшие шаги в изучении Луны уже позади.

УДК 523.38

<sup>1</sup> «Природа», 1960 г., № 5; 1966 г., № 6; 1967 г., № 6.

<sup>2</sup> В. В. Миллер. С точностью до одной миллион миллиардной. «Природа», 1960, № 7.

# Каучуки высокорегулярной структуры

СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ  
СОПРЯЖЕННЫХ ДИОЛЕФИНОВ

Профессор Дж. Натта  
Профессор Л. Порри

В предлагаемой статье итальянских химиков Дж. Натта и Л. Порри сообщается о работах, выполненных миланской школой. Статья не является обзором и не освещает состояния всей проблемы, в ней не нашли отражения многочисленные исследования в этой области, проведенные в различных странах мира. Важный вклад в химию полимеров внесли, в частности, советские ученые А. А. Коротков и Б. А. Долгопоск<sup>1</sup>, разработавшие процессы синтеза полиизопренового и полибутадиенового каучуков, аналогичных по своим свойствам натуральному и обладающих исключительно высокими эксплуатационными качествами.

## На путях к синтезу

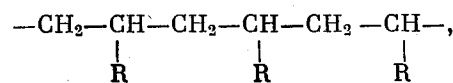
Еще полтора десятка лет назад наука не знала синтетических полимеров с высокорегулярной пространственной структурой. Этим замечательным качеством обладали только природные полимеры — белки, целлюлоза и такие углеводородные вещества, как натуральный каучук и гутаперча. В течение последних 13 лет главным образом трудами миланской школы химиков была развита новая важная область химии высокомолекулярных соединений — так называемая стереоспецифическая полимеризация. Нам представляется интересным осветить в этой статье некото-

рые аспекты работы итальянской школы.

К 1954 г. химия высокомолекулярных соединений уже достигла довольно больших успехов. Удалось найти процессы полимеризации, с помощью которых можно было получить линейные полимеры из мономеров различных типов. Более того, стали известны методы регулирования величины и распределения молекулярного веса продуктов полимеризации.

К тому же времени научились получать и полимеры регулярного строения, обладающие способностью к кристаллизации, но только из сим-

метричных молекул, например, этилена и изобутилена. Из несимметричных мономеров, например из мономеров винильного типа ( $\text{CH}_2=\text{CHR}$ ), хотя и получались полимеры с регулярной, «голова к хвосту» последовательностью звеньев



но оказалось, что эти полимеры вообще не способны к кристаллизации. Чтобы лучше понять причины этого, надо иметь в виду, что при полимеризации несимметричных мономеров винильного типа в каждом мономерном звене образующейся полимерной цепи появляется асимметрический атом углерода, т. е. атом углерода, связанный с четырьмя различными заместителями<sup>1</sup>. Следовательно, каждое мономерное звено, как это показано на рис. 1, может существовать в одной из двух возможных энантиомерных конфигураций, зеркальных друг другу.

В макромолекулах, полученных из мономера винильного типа с помощью прежних методов полимеризации, мономерные звенья различной конфигурации беспорядочно распределены вдоль каждой полимер-

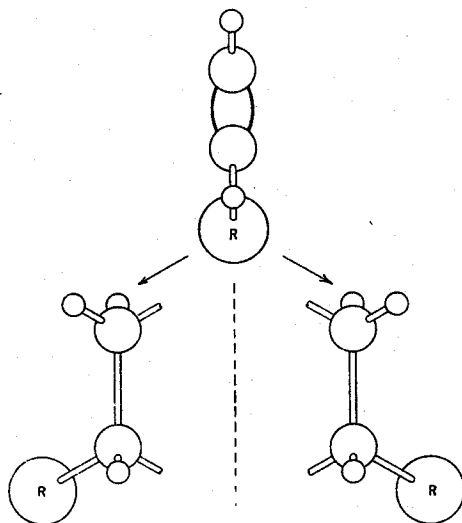


Рис. 1.  
Энантиомерные мономерные звенья, получающиеся из мономера винильного типа  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ . Одно звено — зеркальное отражение другого

<sup>1</sup> См. статью Б. А. Долгопоска «Новые пути синтеза каучуков». «Природа», 1963, № 5, стр. 30—35.

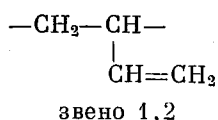
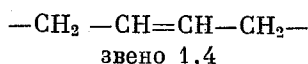
<sup>1</sup> В длинных цепях правильнее считать такие атомы псевдоасимметрическими; этот вопрос подробно рассматривается в курсах стереохимии. (Прим. перев.)

ной цепи. На рис. 2 (внизу) представлена макромолекула этого типа, условно расплостертая на плоскости. Можно видеть, что группы R, в отличие от макромолекул, показанных вверху и посередине, беспорядочно расположены как над, так и под плоскостью, в которой лежит главная полимерная цепь. Макромолекулу такого типа мы теперь называем атактической, подчеркивая этим термином отсутствие какой-либо закономерности в относительной конфигурации следующих друг за другом звеньев полимерной цепи.

Прежними методами можно было полимеризовать не только мономеры винильного типа, но и различные сопряженные диолефины, например бутадиен, изопрен, пентадиен (пиперилен). Однако, их полимеры, полученные таким путем, также оказывались неспособными к кристаллизации. Почему? Для диолефинов ответ на

этот вопрос найти труднее, чем для винильных мономеров, в силу множественности способов, которыми могут полимеризоваться диолефины.

В качестве примера рассмотрим бутадиен — простейший сопряженный диолефин. Этот мономер может в процессе полимеризации образовать звено 1,4, содержащее «внутреннюю» двойную связь в цепи полимера, или звено 1,2 с «внешней» винильной группой в боковой цепи полимера:



Внутренняя двойная связь может, в первом случае, иметь *цис*- и *транс*-конфигурации, вследствие чего возможны два типа 1,4-полимеров бутадиена — *цис* и *транс*:

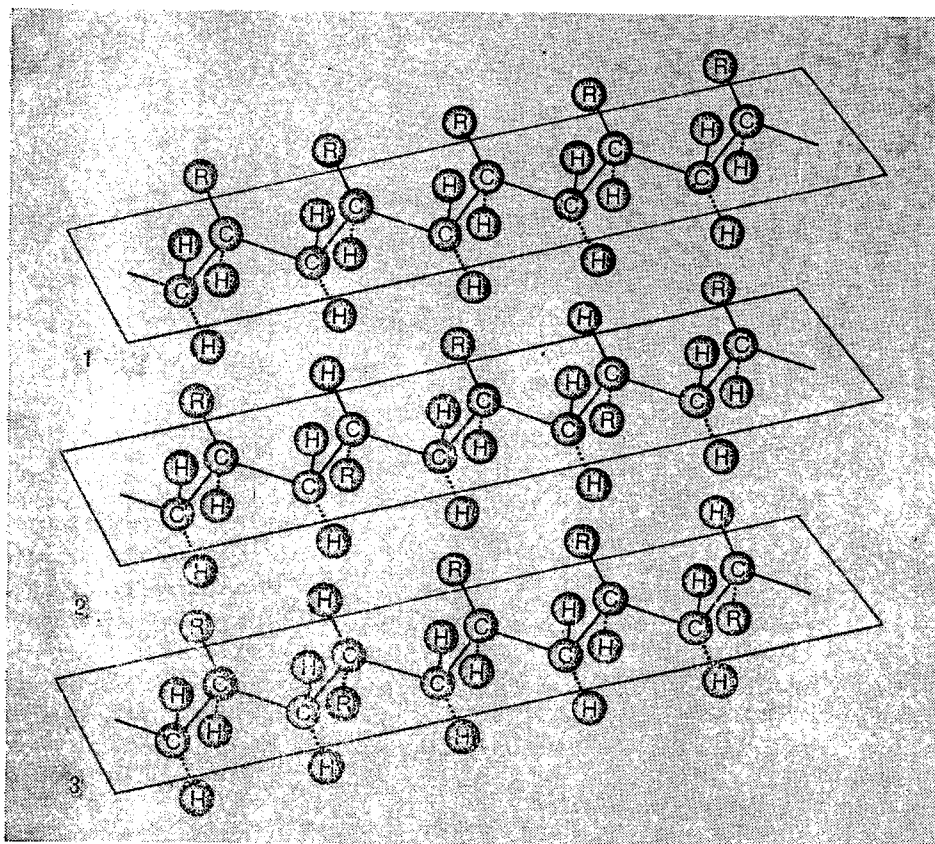


Рис. 2. Модели цепей винильного полимера, построенных по типу «голова к хвосту». Цепи условно расплостерты на плоскости: 1 — изотактический, 2 — синдиотактический и 3 — атактический полимеры. Регулярно построенные цепи могут плотно упаковываться в молекулярные кристаллы, что улучшает эксплуатационные свойства полимера.



Джулио Натта,

директор факультета промышленной химии Миланского политехнического института.

Первые научные работы были посвящены изучению структур твердых тел.

В 1938 г. начал исследования в области синтетического каучука и в последующие годы разработал теоретические основы стереоспецифической полимеризации, за что в 1963 г. удостоен Нобелевской премии.

Имеет около 400 научных работ, из которых 250 посвящены полимерам.

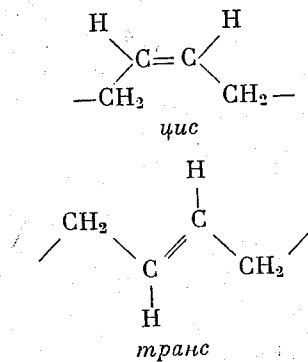
Проф. Дж. Натта почетный член многих иностранных академий и научных обществ, с 1966 г. — иностранный член Академии наук СССР.



Лидо Порри,

ближайший сотрудник проф. Дж. Натты по научной работе в Миланском политехническом институте.

Автор многих оригинальных работ в области стереоспецифической полимеризации, а также работ, выполненных в соавторстве с Дж. Наттой.



С другой стороны, в звеньях типа 1,2 имеется асимметрический атом углерода, и они могут поэтому существовать в двух энантиоморфных конфигурациях подобно тому, как это получается при полимеризации мономеров винильного типа.

Методы полимеризации бутадиена, известные до 1954 г., приводили, в общем, к макромолекулам, содержащим все три типа мономерных звеньев: транс-1,4-цис-1,4 и 1,2. Только в особых условиях удавалось получить полибутадиен, содержащий преимущественно один тип мономерных звеньев. Так, полимеры, полученные с помощью свободнорадикальных инициаторов и при очень низкой (около  $-20^\circ\text{C}$ ) температуре, содержали преимущественно (около 80%) транс-1,4 звенья. Рентгеноструктурный анализ этих полимеров выявил очень низкую степень кристалличности, что обусловлено наличием в полимерных цепях относительно коротких отрезков, состоящих только из транс-1,4 звеньев. Эту кристалличность, однако, можно было наблюдать только

при низких температурах и при растяжении исследуемых образцов.

С помощью катализаторов Олфина (смесь аллилнатрия и изопропилата натрия) получался полибутадиен с содержанием около 75% транс-1,4 звеньев; остальные 25% распределялись между звеньями 1,2 и цис-1,4. Этот полимер обнаруживал кристалличность, обусловленную последовательностью звеньев транс-1,4 даже при комнатной температуре. Степень кристалличности была довольно низкой.

Открытие новых процессов полимеризации ознаменовало собой новую большую ступень в развитии синтетической химии высокомолекулярных соединений. Был открыт и осознан важнейший научный факт — каталитическая способность некоторых органических соединений переходных металлов стереоспецифически направлять процесс полимеризации. Катализаторы обычно получали взаимодействием какого-либо алкилалюминия с одним из соединений переходных металлов, например, титана, ванадия, хрома, железа, кобальта, никеля и т. п. Интенсивная исследовательская работа, проведенная в Милане, начиная с 1954 г., привела к созданию новых классов полимеров как из моно-, так и из диолефинов.

Полученные результаты позволили выявить принципиальную важность стереохимических аспектов, а также показать зависимость между пространственной структурой молекул и свойствами полимерного вещества. Говоря о пространственной структу-

ре, мы имеем в виду последовательность и относительную ориентацию, в которых находятся асимметрические мономерные звенья в полимерной цепи.

### Стереорегулярные полимеры бутадиена, изопрена и пентадиена

Один из наиболее важных разделов стереоспецифической полимеризации — полимеризация сопряженных диолефинов, так как последние — мы уже говорили об этом — могут полимеризоваться несколькими различными способами. На рис. 3 и 4 показаны конформации цепей транс-1,4 и цис-1,4-полибутадиена в кристаллах, а на рис. 5 и 6 конформации цепей 1,2-синдиотактического и 1,2-изотактического полибутадиенов.

Известные в настоящее время катализаторы позволяют получить из бутадиена продукты полимеризации, состоящие почти целиком из мономерных звеньев одного типа. Например, на катализаторе триэтилалюминий — треххлористый ванадий образуются продукты полимеризации, на 99—100% состоящие из макромолекул типа транс-1,4 при полном отсутствии аморфной фазы. Зато на каталитической системе диэтилалюминий-хлорид — соединение кобальта получают продукты, примерно на 99% состоящие из макромолекул типа цис-1,4.

На других каталитических системах из бутадиена получают полимер-

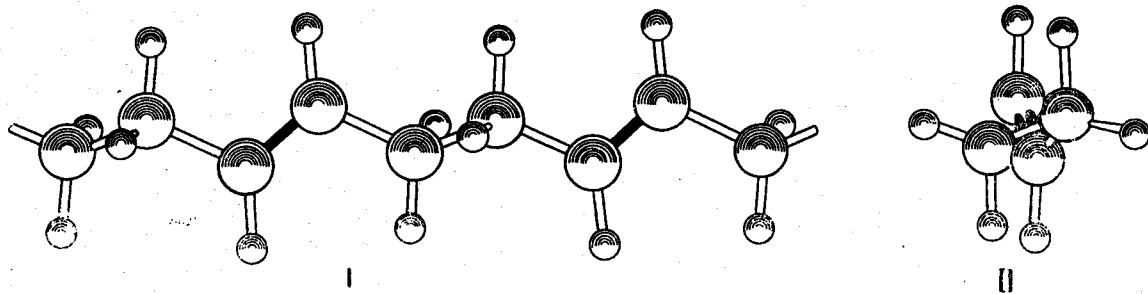


Рис. 3.

Конформация полимерной цепи транс-1,4-полибутадиена в кристаллах низкотемпературной модификации: I — вид сбоку; II — вид с конца цепи. Здесь и далее на рис. 4 и 5 показано, как укладываются в молекулярных кристаллах регулярные полимерные цепи. Нерегулярная цепь не может принять правильно чередующиеся положения, и поэтому такой полимер неспособен к кристаллизации

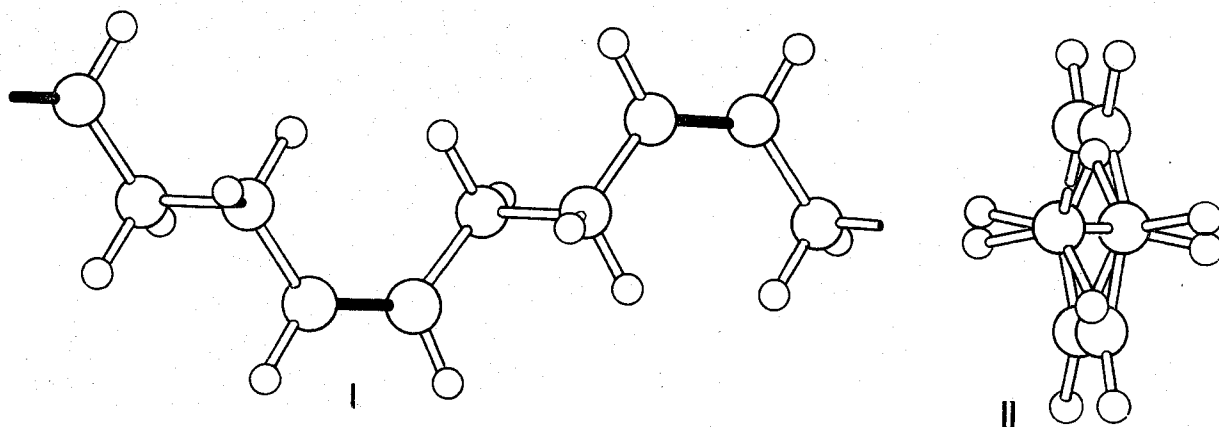


Рис. 4.

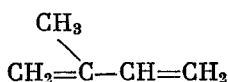
Конформация полимерной цепи *цис*-1,4-полибутадиена в кристаллическом состоянии: I — вид сбоку; II — вид с конца цепи. При комнатной температуре свойства *цис*-1,4-полибутадиена такие же как у натурального каучука. Как и последний, он может кристаллизоваться при растяжении в условиях более высоких температур, чем его температура плавления (+ 2° C)

ные продукты, состоящие из макромолекул различных типов. Например, продукты полимеризации, образующиеся на каталитической системе триэтилалюминий — триацетилацетонат ванадия, состоят только из макромолекул типа 1,2, но с различной степенью стереорегулярности. В таких случаях, оказывается, можно фракционировать продукты полимеризации, выделяя аморфную фракцию, фракцию с минимальной кристалличностью и различные фракции с постепенно повышающейся кристалличностью. Эта неоднородность продуктов полимеризации связана с тем, что при синтезе катализатора взаимодействием между органическим соединением алюминия и соединением переходного металла не ведет к образованию одного единственного каталитического комплекса, а к различным комплексам, которые дают начало макромолекулам с различной степенью стереорегулярности. Очевидно, что катализаторы, приводящие к неоднородным продуктам полимеризации, в практическом отношении менее интересны, так как для выделения стереорегулярного полимера требуется дополнительное фракционирование первичного продукта полимеризации. Интересно, однако, что таким образом удается получить, хотя и в качестве фракций, 1,4-полибутадиены с различным соотношением звеньев *цис* и *транс* или 1,2-полибутадиены с различной степенью стерео-

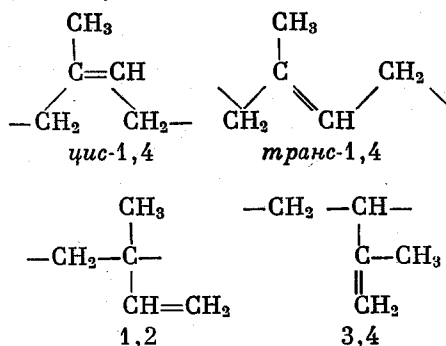
регулярности, или, наконец, полибутадиены, содержащие звенья типа 1,4 и 1,2 в различных соотношениях.

Мы видим теперь, какие широкие возможности открывают новые металлоорганические катализаторы. Есть основания полагать, что вскоре окажется возможным получать из бутадиена полимеры любой желаемой структуры не только в лабораторном, но и в промышленном масштабе.

У гомологов бутадиена явления стереоизомерии в полимерах значительно сложнее. Так, изопрен:



может образовывать звенья типа 1,4 (*цис* и *транс*), типа 1,2 и типа 3,4



Таким образом, для полимеров изопрена можно предвидеть существование шести стереоизомерных типов: два типа 1,4-полимеров (*цис* и *транс*), а также два типа 1,2 и два типа 3,4 полимеров (изотактический и

синдиотактический для каждого случая).

Два стереоизомерных 1,4-полимера изопрена уже давно известны, так как они существуют в природе. Это гуттаперча (*транс*-1,4) и натуральный каучук (*цис*-1,4). Эти полимеры теперь синтезированы в лаборатории с помощью новых методов полимеризации.

Синтез *транс*-1,4-полиизопрена был впервые осуществлен миланскими химиками в 1955 г. Были использованы различные катализаторы, из которых наиболее специфичными оказались катализаторы на основе треххлористого ванадия, например, гетерогенная бинарная каталитическая система триэтилалюминий — треххлористый ванадий. Впоследствии высокорегулярный *транс*-1,4-полиизопрен был также получен с помощью тройной гомогенной каталитической системы: триэтилалюминий — треххлористый ванадий — тетраалкоксититан.

*Цис*-1,4-полиизопрен был впервые синтезирован химиками фирмы Гудрич (США) на катализаторах, получающихся взаимодействием триалкилалюминия с четыреххлористым титаном при молярном отношении алюминий:титан, близком к единице.

Синтетический *транс*-1,4-полиизопрен по своим свойствам совершенно подобен природному продукту, их инфракрасные и рентгеновские спектры и спектры ядерного магнит-

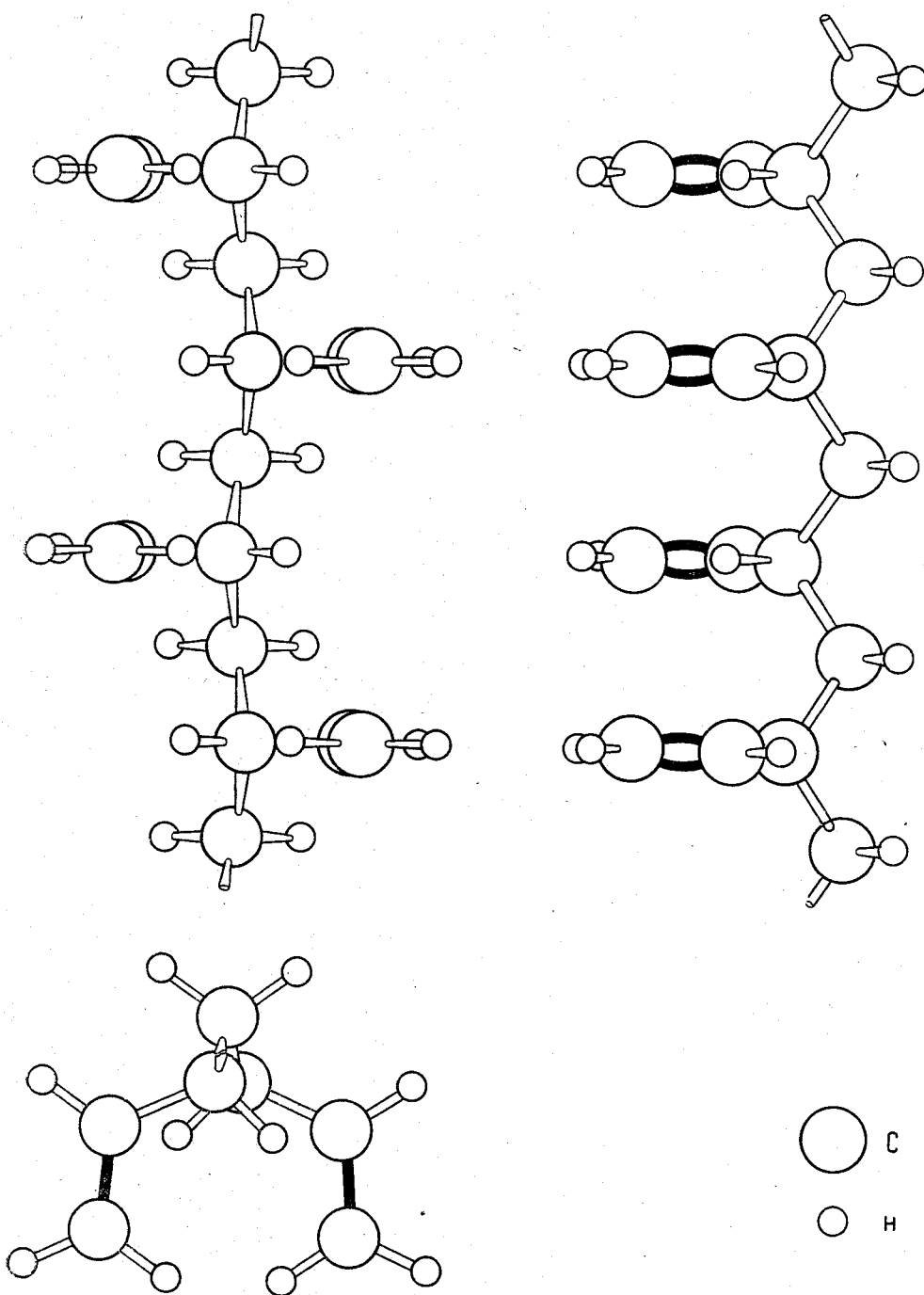


Рис. 5.

Конформация полимерной цепи стереорегулярного синдиотактического 1,2-полибутадиена в кристаллическом состоянии. Вид в трех проекциях. Этот тип полимера приготовлен на различных катализаторах, полученных взаимодействием триэтилалюминия с соединениями титана, ванадия, хрома, кобальта

ного резонанса идентичны. Содержание транс-1,4 звеньев в этих полимерах практически 100%-ное. Однако, синтетическим путем можно получить полимерные продукты с заданным средним молекулярным весом, кото-

рый может быть даже большим, чем у природного полимера.

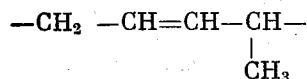
Синтетический *цис*-1,4-полиизопрен, полученный в 1954—1955 годах, содержит *цис*-1,4 звеньев несколько меньше, чем натуральный каучук

(около 94% против 97—98%), а потому его свойства несколько хуже. Благодаря недавним успехам в области стереоспецифического синтеза, в настоящее время удалось получить синтетический *цис*-1,4-полиизопрен практически идентичный натуральному каучуку. На рис. 7 и 8 представлены конформации цепей *цис*-1,4 и *транс*-1,4-полиизопренов.

Еще сложнее явления стереохимии в полимерах 4-замещенного бутадиена, например в пентадиене-1,3 (пиперилене)

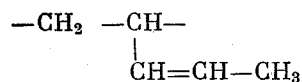


Здесь в каждом звене пентадиенового полимера любого возможного типа (1,4 или 1,2 или 3,4) проявляются два типа изомерии. Так, в звене 1,4



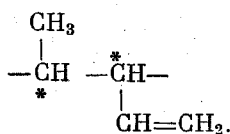
имеется внутренняя двойная связь, обуславливающая существование двух (*цис* и *транс*) геометрических изомеров; в нем имеется также асимметрический атом углерода, обуславливающий существование различных изомеров за счет двух возможных конфигураций. Таким образом, в отличие от полибутадиена и полиизопрена, для которых известны по одному типу *транс*-1,4 и *цис*-1,4, для 1,4-полимеров пентадиена возможны четыре типа: *транс*-1,4 и *цис*-1,4 — каждый изотактический и синдиотактический.

В звене типа 1,2



также имеются асимметрический атом углерода и внутренняя двойная связь в боковой цепи. Таким образом, и для 1,2-полимера возможны четыре пространственных структуры: *транс*-изотактический, *транс*-синдиотактический, *цис*-изотактический и *цис*-синдиотактический.

Если полимеризацию 1,3-пентадиена осуществить раскрытием не концевой, а внутренней двойной связи, то получаются звенья типа 3,4, каждое из которых содержит два асимметрических атома углерода:



Из всех возможных регулярных стереоизомеров полимерного пентадиена-1,3 до сих пор синтезированы только четыре: изотактический транс-1,4 (рис. 9); изотактический цис-1,4 (рис. 10), синдиотактический цис-1,4 и синдиотактический транс-1,2.

Оба цис-1,4-полипентадиена были получены с помощью гомогенных катализаторов. Для синтеза изотактического полимера использовали каталитическую систему триалкилалюминий — тетраалкоксититан в алифатических или ароматических растворителях; синдиотактический полимер синтезирован в бензольном растворе с помощью каталитической системы этилалюминийдихлорид — тиофен — соединение кобальта. Свойства

этих двух полимеров близки свойствам натурального каучука и гуттаперчи.

Синдиотактический транс-1,2-полипентадиен был получен в алифатическом растворителе с помощью каталитической системы диэтилалюминийхлорид — соединение кобальта. Этот полимер оказался, по данным рентгеновского исследования, при комнатной температуре аморфным, но он кристаллизуется при растяже-

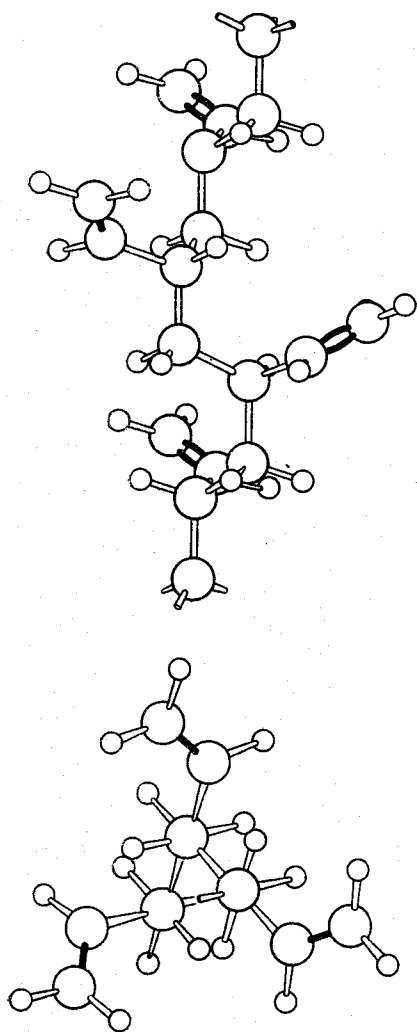


Рис. 6. Конформация полимерной цепи изотактического 1,2-полибутадиена в кристаллическом состоянии. Видно, что полимерная цепь принимает не плоскую, а более выгодную спиральную форму. Получен пока что только с помощью хромовых катализаторов из триэтилалюминия с соотношением  $\text{Al} : \text{Cr} > 6$

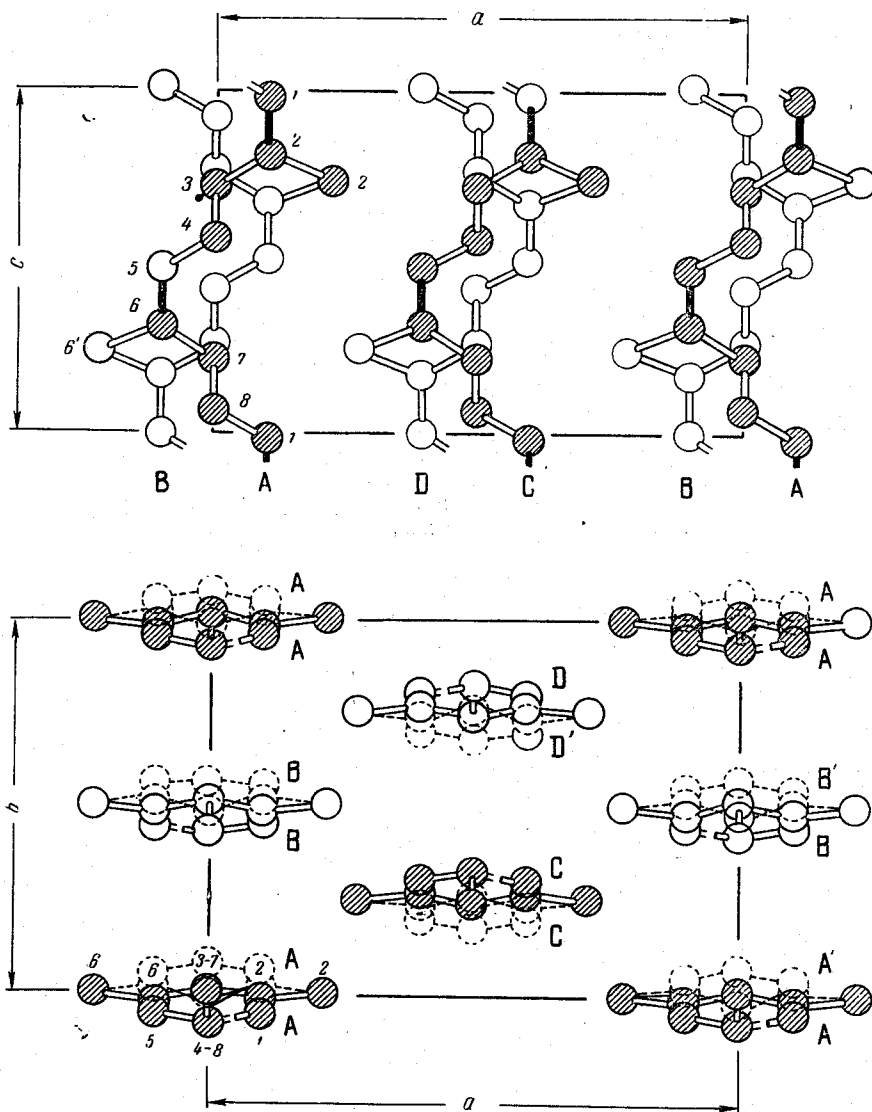


Рис. 7. Модель кристаллической структуры цис-1,4-полиизопрена. В молекулярной кристаллической структуре элементарная кристаллическая ячейка формируется из нескольких молекул. Видна их укладка в разных проекциях кристалла. Прописными буквами обозначены молекулы, имеющие одинаковое положение в кристалле, строчными —  $a$  и  $b$  — расстояния между одинаково расположенными молекулами,  $a$  — расстояние между структурно равноценными атомами в одной молекуле, занимающими равноценное положение в кристаллической структуре (молекулярный период идентичности)



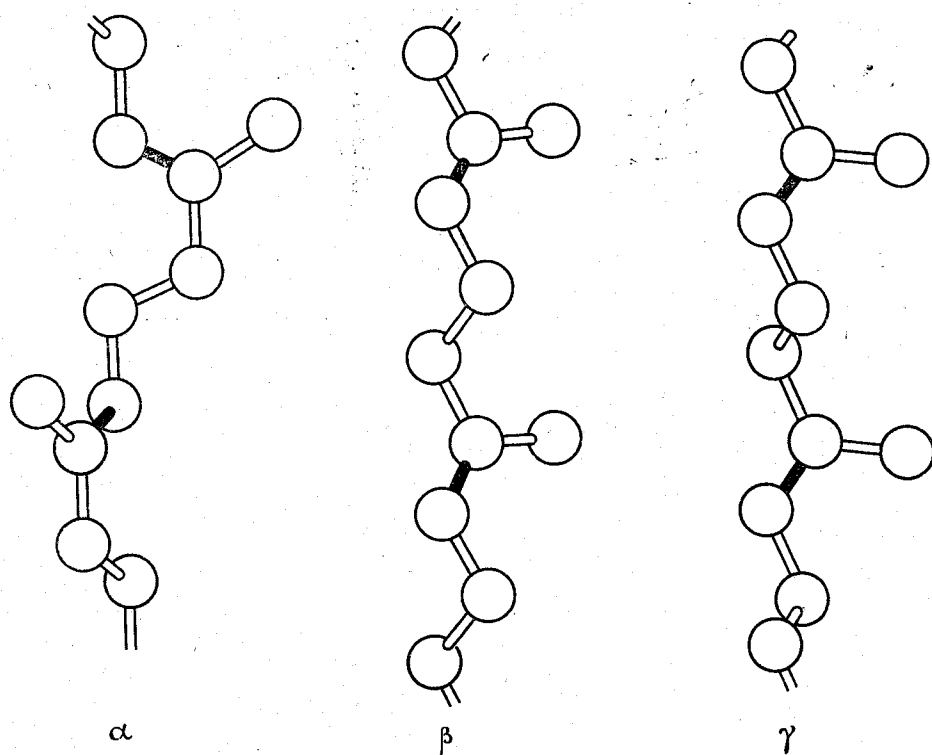
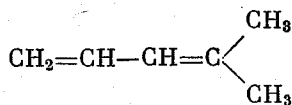


Рис. 8.

Модели цепей транс-1,4-полиизопрена:  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ -формы с разными периодами идентичности. Для простоты обозначены только атомы углерода. Даже на глаз видно, что стрезки, состоящие из пяти атомов, имеют различную длину в каждой цепи

нии, давая полосатый спектр, из которого вычислен период идентичности около 5,2Å. Эта величина отвечает плоской структуре синдиотактического типа.

Несколько позже была изучена также полимеризация ряда гомологов пентадиена-1,3 общей формулы  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$ , где R — этил, пропил, бутил, изопропил, изобутил, вторичный бутил. Из этих мономеров до сих пор были получены только изотактические полимеры со структурой транс-1,4. Иначе ведет себя 4-метилпентадиен-1,3:



Этот мономер, по-видимому, благодаря пространственным препятствиям, обусловленным метильной группой в четвертом положении, при действии всех применявшихся до сих пор координационных катализаторов поли-

меризуется только по типу 1,2. При действии гетерогенных катализаторов на основе  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{VCl}_3$  образуется высококристаллический 1,2-изотактический полимер; при действии гомогенных катализаторов на основе  $\text{Ti}(\text{OR})_4$ ,  $\text{VO}(\text{OR})_3$  и т. п. образуется аморфный 1,2-полимер.

В настоящее время продолжается изучение полимеризации других диолефиновых мономеров. Оно возможно приведет к получению новых веществ, среди которых найдутся полимеры, представляющие практический интерес, и, во всяком случае, расширит наши знания в области стереоспецифической полимеризации этого интересного класса мономеров.

### Механизм полимеризации

Несмотря на интенсивные исследования последних 13 лет, некоторые аспекты механизма стереоспецифической полимеризации пока не ус-

тановлены. Тем не менее, нам ясны многие основные положения, которые мы рассмотрим ниже.

Как уже говорилось, наиболее важные катализаторы стереоспецифической полимеризации углеводородных мономеров, в частности диолефинов, получают взаимодействием алкилалюминия с соединения-

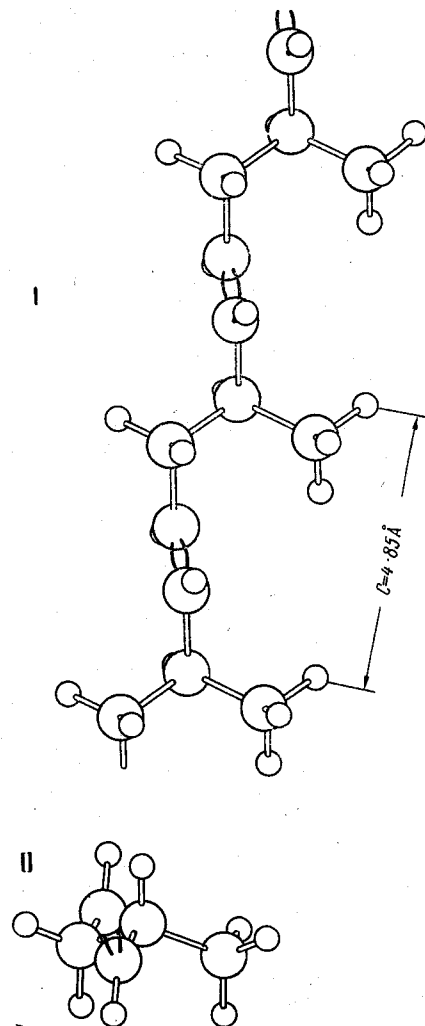


Рис. 9. Конформация полимерной цепи изотактического транс-1,4-полипентадиена-1,3 в кристаллическом состоянии: I — вид сбоку; II — вид с конца цепи; C — период идентичности. Высококристаллическое соединение с температурой плавления около 96° С. Получен с помощью гетерогенной каталитической системы триэтилалюминий — треххлористый титан (фиолетовая модификация) и системы триэтилалюминий — треххлористый ванадий

ми переходных металлов, большей частью титана, ванадия, хрома, кобальта, никеля. Теперь мы знаем, что в большинстве случаев действительно активные образования, получающиеся при таком взаимодействии, — это биметаллические комплексы, содержащие и алюминий и переходный металл. Однако, простые металлоорганические соединения переходных металлов, например  $\pi$ -аллильные производные кобальта или никеля, недавно испытанные в качестве катализаторов полимеризации диолефинов, оказались высоко активными и стереоспецифичными и в отсутствие каких-либо соединений алюминия<sup>1</sup>.

Имеются различные доказательства, что в обоих случаях — и в моно- и в биметаллических катализаторах — растущая полимерная цепь связана с переходным металлом посредством связи металл — углерод. В частном случае полимеризации сопряженных диолефинов мы имеем дело со связью  $\pi$ -аллильного типа, которая может быть представлена следующей схемой (см. ниже).

Большое число экспериментальных доказательств, на которых мы здесь подробно не останавливаемся, свидетельствует, что рост полимерной цепи реализуется следующими стадиями: 1) координация мономера около атома переходного металла катализатора с образованием координационной связи между ними; 2) внедрение координированной молекулы

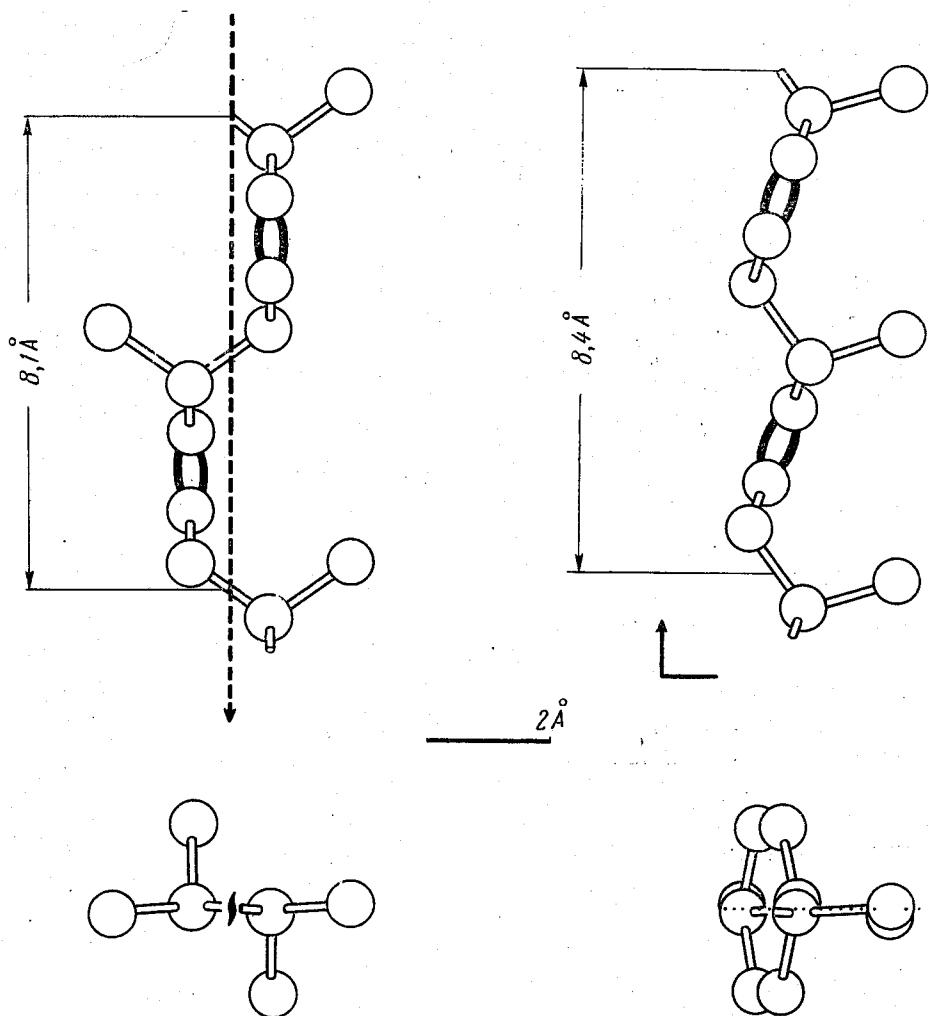
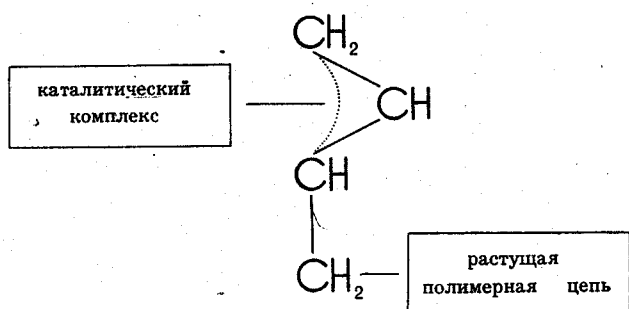


Рис. 10.

Конформация полимерных цепей полипентадиенов-1,3 (вид сбоку и с конца цепи). Слева — изотактический *цис*-1,4-полипентадиен; справа — синдиотактический *цис*-1,2-полипентадиен. По своим свойствам эти полимеры напоминают натуральный каучук и гуттаперчу



мономера по связи между переход-

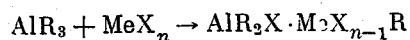
ным металлом и последним звеном растущей полимерной цепи.

Координация мономера — необходимое условие полимеризации, но она имеет место лишь в случаях, когда атом переходного металла каким-либо образом обеднен электронами. Одна из возможных ролей алкилалюминия в приготовлении катализатора

<sup>1</sup> Б. Д. Бабицкий, Б. А. Долгопоск, В. А. Корнер и др. Доклады АН СССР, т. 161, 1965, стр. 583; «Высокомолекулярные соединения», т. 6, 1964, стр. 2202; В. А. Корнер, Б. Д. Бабицкий и др. Доклад на Международном симпозиуме по макромолекулярной химии, Прага, сентябрь 1965 г.

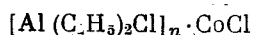
заключается в удалении от переходного металла некоторых связанных с ним групп, что обеспечивает способность переходного металла к координации мономера, подлежащего полимеризации.

Перед прибавлением мономера каталитический комплекс может как содержать, так и не содержать связь переходный металл — атом углерода. В случае биметаллического катализатора подобная связь образуется при действии алкилалюминия на соединение переходного металла за счет обменной реакции, которую можно представить следующей схемой:



(R — алкил, Me — переходный металл, X — галоген, алкоксильная и т. п. группы).

Часто оказывается, однако, что связь между переходным металлом и алкильной группой в этом комплексе в условиях реакции неустойчива, вследствие чего она подвергается гомолитическому расщеплению с освобождением радикала  $R^{\cdot}$  и образованием нового комплекса, в котором переходный металл находится в более низкой степени окисления. Так происходит, например, при взаимодействии диэтилалюминийхлорида с соединениями кобальта, в результате чего образуется комплекс, в котором нет связи кобальт—этил. Такой комплекс может быть схематически представлен формулой:

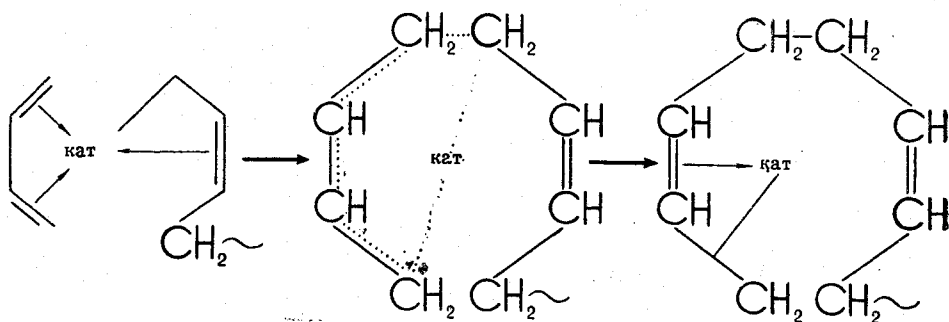


Если каталитический комплекс еще до прибавления мономера содержит связь переходный металл—углерод, то первое мономерное звено включается по этой связи.

Если комплекс не содержит связи такого типа, например, как в указанной только что системе алкилалюминий—кобальт, то связь кобальт—углерод образуется при взаимодействии мономера с комплексом, в котором переходный металл находится в низкой степени окисления. Как указывалось выше в случае диолефиновых мономеров, эта связь относится к  $\pi$ -аллильному типу, а связи такого типа вообще более устойчивы, чем связи между переходным металлом и алкильной группой.

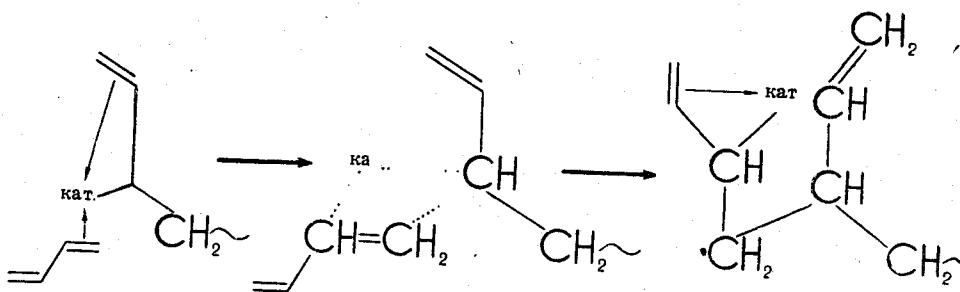
Хотя общепринято, что рост полимера осуществляется путем внедрения мономера по связи металл—углерод между переходным металлом и растущей полимерной цепью, факторы, определяющие тип присоединения мономерного звена и стереоспецифичность в полимеризации диолефинов, менее ясны.

Способ координации мономера с атомом переходного металла определенно влияет на структуру образующегося мономерного звена. Например, в случае полимеризации бутадиена в *цис*-1,4-полимер, мономер, до его внедрения в растущую цепь в виде звена 1,4, по-видимому, координируется с катализатором обеими двойными связями:



С другой стороны, образование звеньев типа 1,2, по-видимому, обусловлено координацией мономера с катализатором только одной винильной группой:

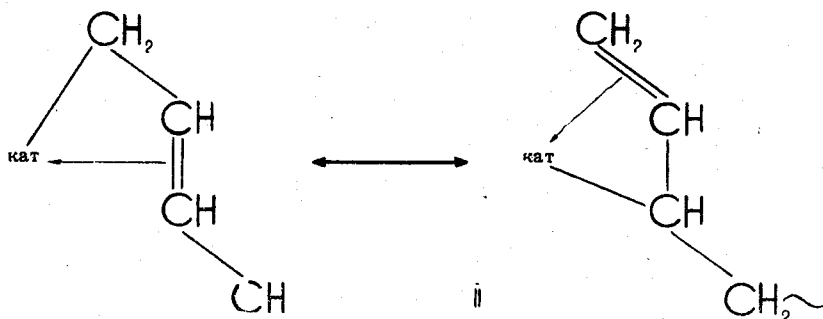
звеньев типа *транс*-1,4 под действием гомогенных катализаторов обусловлено координацией мономера к переходному металлу только одной двойной связью. До сих пор, однако,



Способ координации мономера, т. е. одной или обеими двойными связями, существенно определяется типом координации и пространственной структурой вокруг переходного металла или каталитического центра.

Наиболее правдоподобная гипотеза, подкрепленная разнообразными экспериментальными данными, заключается в том, что образование

неизвестно, почему координация бутадиена только одной винильной группой может в одних случаях обеспечить полимеризацию по типу 1,2, а в других— по типу 1,4. Правдоподобным кажется предположение о том, что промежуточный аллильный комплекс, в зависимости от природы групп, связанных с переходным металлом, может реагировать в одной из двух крайних форм:



Из формы I образуется звено транс-1,4, а из формы II — звено 1,2.

В случае гетерогенных катализаторов на структуру образующегося мономерного звена может влиять физическая адсорбция мономера на поверхности катализатора.

Вообще же, при данном катализаторе бутадиен и его гомологи ведут себя аналогично. Например, на каталитической системе  $AlCl_3 - VCl_3$  большинство исследованных диеновых мономеров образует преимущественно транс-1,4-полимеры, тогда как на катализаторе  $Al(C_2H_5)_2Cl$  — соединения кобальта образуются преимущественно цис-1,4-полимеры.

Не все диолефиновые мономеры одинаково полимеризуются на одних и тех же катализаторах. Это можно объяснить влиянием пространственных конформационных или индуктивных факторов в зависимости от специфической природы самого мономера. Так, склонность 4-метилпентадиена-1,3 к образованию звеньев типа 1,2 даже на катализаторах, которые в случае бутадиена и других диолефинов приводят к 1,4-полимерам, можно обоснованно приписать пространственному препятствию, создаваемому второй метильной группой в четвертом положении. Тот факт, что каталитическая система  $Al(C_2H_5)_3 - Ti(OR)_4$ , вызывающая образование 1,2-полибутадиена или 3,4-полиизопрена, способствует 1,4-полимеризации пентадиена, можно объяснить иным характером поляризации пентадиена, по сравнению с бутадиеном или изопреном, что обусловлено наличием метильной группы в четвертом положении пентадиена.

В других случаях на характер присоединения мономера влияют конформационные факторы. Так, например, обстоит дело в случае особенного поведения цис- и транс-изомеров пентадиена-1,3 в полимеризации под влиянием каталитической системы  $Al(C_2H_5)_3 - TiCl_4$  или бутиллития.

Сказанное выше наглядно иллюстрирует то обстоятельство, что причины, определяющие или оказывающие влияние на тип присоединения олефина, многообразны и связаны как с химической природой и пространственной структурой каталитического комплекса, так и с природой диолефинового мономера.

В последние годы существенно углубилось наше понимание причин, определяющих пространственную конфигурацию полимеров. Даже в области диолефиновых полимеров стали известны изотактические и синдиотактические структуры, например, два кристаллических 1,2-полибутадиена и два цис-1,4-полипентадиена, полученные авторами настоящего обзора.

Миланские химики изучили образование двух цис-1,4-полипентадиенов и выдвинули весьма правдоподобную гипотезу о механизме образования изотактического и синдиотактического полимеров.

Различную стереоспецифичность можно объяснить: во-первых, различными способами координации мономера на катализаторе и, во-вторых, наличием только одного участка координации у катализаторов, дающих изотактические полимеры, и нескольких участков у катализаторов, образующих синдиотактические полиме-

ры. Тем не менее, мы еще не знаем механизма образования двух — изотактического и синдиотактического — полимеров бутадиена.



Новые методы полимеризации, разработанные за последние 13 лет, позволяют получить из одного и того же диолефинового мономера различные и большей частью ранее неизвестные полимеры, характеризующиеся особенной пространственной структурой с высокой регулярностью. Некоторые из этих полимеров, в частности полибутадиен и цис-1,4-полиизопрен представляют большой практический интерес в связи с их эластическими свойствами и уже производятся в промышленном масштабе для применения в качестве эластомеров. Мы умеем теперь получать не только полимеры, состоящие из мономерных звеньев одного типа, но, в определенной степени, также и полимеры, обладающие структурой, желательной для их дальнейшего технологического применения.

В изучении и объяснении закономерностей, регулирующих стереоспецифическую полимеризацию, достигнуты большие успехи. В этой области следует, однако, ожидать новых открытий, которые безусловно будут сделаны учеными, работающими над этими проблемами во многих исследовательских лабораториях мира.

Перевод с английского  
А. М. Цукермана

# Происхождение Байкальской впадины

В. В. Ламакин

Доктор геолого-минералогических наук  
Москва

Сообщения о Байкале появляются на страницах газет и журналов довольно часто. Судьба необыкновенного озера в связи с его хозяйственным освоением волнует всех. А для ученых Байкал с его впадиной — прекрасная лаборатория, созданная самой природой, где разнообразные ее проявления особенно выразительны. Изучение самого озера, населяющих его организмов, местного климата, воды обогащает науку. Не менее интересно узнать происхождение и геологическую историю Байкала, точнее впадины, в которой он расположен. Для этого необходимо изучить и окружающие горы.

Байкал глубок, длинен и сравнительно узок. Находится он в еще более длинной впадине, в состав которой входит также Верхне-Ангарская долина на севере, Тункинская долина и озеро Косогол на юге. Кроме того, к северо-востоку от Байкала отзвляется большая Баргузинская долина.

Байкал, с его продолжением в виде Тунгинской долины, вытянут дугой, вогнутая сторона которой обращена на северо-запад, а Верхне-Ангарская и Косогольская котловины образуют симметрично расположенные концевые отвороты этой дуги. Общая длина всей Байкальской впадины 1500 км при наибольшей ширине в середине около 100 км. Длина Баргузинской ветви — 200 км. Сам Байкал в современных очертаниях протянулся более чем на 600 км, а ширина его равна 80 км. К оконечностям озеро сильно сужается.

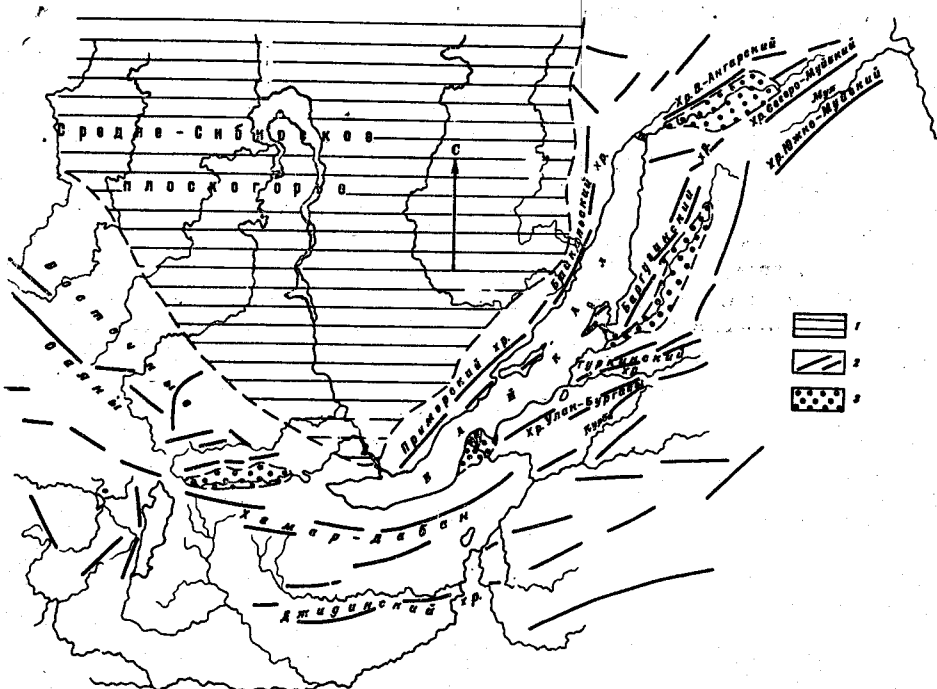
Байкал расположен между обшир-

ной Сибирской платформой на северо-западе и полосой менее древней каледонской складчатости, образовавшейся в первые периоды палеозойской эры.

Характернейшая морфологическая черта Байкальской впадины — это поперечная асимметрия, резко выраженная на всем протяжении. Северо-западный обрывистый борт впадины, ближайший к платформе, образован огромным так называемым Обручевским сбросом в земной коре с вертикальным размахом смещения до 2,5 км, а противоположный, юго-восточный пологий борт — более

или менее плавным тектоническим прогибом, который только местами осложняется горизонтальными сбросами и второстепенными сбросными обрывами.

Байкальская впадина с находящимся в ней озером возникла в середине третичного периода геологической истории, приблизительно 2-30 млн лет назад. До этого почти течение 100 млн лет происходило разрушение еще более древних гор, которые сгладились и превратились в равнину с мощной корой выветривания. Древняя равнина, существовавшая на месте современного П



Расположение Байкальской впадины: 1 — Средне-Сибирское плоскогорье; 2 — горные хребты; 3 — обсохшие котловины, входящие в состав Байкальской впадины и выполненные отложениями преимущественно озерного происхождения