

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. Исагулянц, академик АН Армянской ССР, и А. Десукки

Исследование реакции полимеризации некоторых третичных олефинов
в присутствии катионообменной смолы в качестве катализатора

(Представлено 6/IV 1962)

Полимеризация третичных олефинов в присутствии различных кислотных катализаторов как в гомогенных, так и в гетерогенных условиях является широко изученной реакцией.

Органические катализаторы, в частности катионообменные смолы, в реакции полимеризации олефинов почти совершенно не исследованы. Этот тип органического катализатора является предметом наших исследований по применению его в различных каталитических реакциях (1).

В данном сообщении описывается применение катионообменной смолы в качестве катализатора полимеризации олефинов. Первыми объектами исследования явились третичные олефины: изобутилен и α -метилстирол. В качестве катионита во всех опытах применялся отечественный катионит марки КУ-2 в водородной форме (2), безводный. Почти все опыты проводились во вращающемся автоклаве, снабженном электрообогревом.

Как уже указывалось выше, полимеризация олефинов в присутствии катионитов почти не изучена. Только в одном патенте (3) упоминается о возможности полимеризации изобутилена в присутствии катионообменной смолы с выходом димера 21%.

Опыты полимеризации изобутилена проводились в автоклаве. В автоклав вносился жидкий изобутилен и катионообменная смола в количестве 20 г на моль изобутилена. После этого автоклав закрывался крышкой и уплотнялся болтами и при постоянном перемешивании подвергался нагреванию. По мере подъема температуры давление в автоклаве повышалось и при 130° достигло 18—20 атмосфер и затем начиналось резкое падение давления, что указывало на начало полимеризации. В этот момент обогрев автоклава выключался, однако температура в автоклаве продолжала самопроизвольно повышаться за счет тепла реакции до 140°.

По охлаждении автоклава до комнатной температуры давление в автоклаве снижалось до 0, что указывало на полную конверсию изобутилена. Реакция полимеризации протекает очень быстро, в течение нескольких минут, с полным превращением взятого изобутилена, с образованием почти равных количеств диизобутилена и триизобутилена. Установлена возможность многократного использования катионита, без заметного падения его эффективности.

Продукт реакции выгружался из автоклава, отфильтровывался от катализатора и подвергался разгонке с отбором трех фракций, а именно:

98—120°	диизобутиленовая фракция,
120—170°	промежуточная фракция,
170—185°	триизобутиленовая фракция.

Выделенные широкие фракции были подвергнуты исследованию. Результаты исследования приведены в таблице.

Анализ диизобутиленовой фракции

Т. к. С	d_4^{20}	n_D^{20}	Молекулярный вес		Молекулярная рефракция	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено
98—120	0,7337	1,4246	117,3	112	39,04	38,68

Анализ триизобутиленовой фракции

170—185	0,7590	1,4356	163,3	163	57,88	57,339
---------	--------	--------	-------	-----	-------	--------

Димерная и тримерная фракции подвергнуты разделению на колонне эффективностью 20 теоретических тарелок на 2-градусные фракции.

При спектральном анализе 2-градусной диизобутиленовой фракции в ней установлено присутствие следующих димеров:

2,4,4-триметилпентен-1	44%	т. к. 101,55,
2,4,4-триметилпентен-2	23%	т. к. 103,90,
3,3,4-триметилпентен-1	30%	т. к. 105,00

(3,3,4-триметилпентен-1 не найден в димерной фракции, полученной при полимеризации изобутилена в присутствии других кислотных катализаторов).

Полимеризация альфа-метилстирола. Известно, что по сравнению со стиролом альфа-метилстирол полимеризуется значительно труднее. В описанных для полимеризации изобутилена условиях мы изучили полимеризацию альфа-метилстирола. Опыты проводились в том же вращающемся автоклаве.

Для опытов полимеризации был взят свежеперегнанный стирол со следующими константами:

т. к. 162°; d_4^{20} 0,9080; n_D^{20} 1,5350.

В автоклав внесено:

альфа-метилстирола	1 моль	118 г,
катионита безводного КУ-2		
в водородной форме		20 г.

Автоклав закрыт, и содержимое его при постоянном вращении автоклава нагревалось до 140° в течение 1 часа 40 минут. В некоторых опытах реакция велась в растворе бензола, и в этом случае давление в автоклаве повышалось до 6,5 атм. В последующих опытах было установлено,

что растворитель для самой реакции не нужен, полимеризация легко протекает в отсутствие растворителя. Растворитель лишь облегчает отделение катализатора от полимеризата, и поэтому при выгрузке автоклава содержимое его смывалось небольшим количеством бензола и раствор полимеризата в бензоле отфильтровывался от катионита. Далее фильтрат подвергался разгонке. Сначала при атмосферном давлении отгонялся бензол, а затем остаток перегонялся в вакууме. В результате перегонки был получен кристаллический продукт с выходом 72% на взятый альфа-метилстирол. При этом отгонялось небольшое количество не вступившего в реакцию альфа-метилстирола и еще меньшее количество высококипящего продукта, который ближе пока не исследован. Кристаллический продукт плавился при температуре 48°, а после перекристаллизации из метанола имел температуру плавления 51—52°. Температура кипения: т. к. 25 166—167°. При исследовании его было установлено отсутствие в нем кратной связи: бромное число = 0.

Таким образом, полученное кристаллическое соединение следовало рассматривать как гидродимер. Вещество было подвергнуто дальнейшему исследованию.

Определение молекулярного веса:

вещества 0,4615 г; бензола 20,2837; $\Delta t = 0,504$, $MB = 230,3$.

Для $C_{18}H_{20}$ вычислен $MB = 236$.

Определение удельного веса: $d_4^{60} = 0,9749$.

Определение показателя преломления: $n_D^{60} = 1,5495$

Определение молекулярной рефракции:

MR найдено: 77,070

MR вычислено для $C_{18}H_{20} F_6 - 76,0965$

Элементарный анализ.

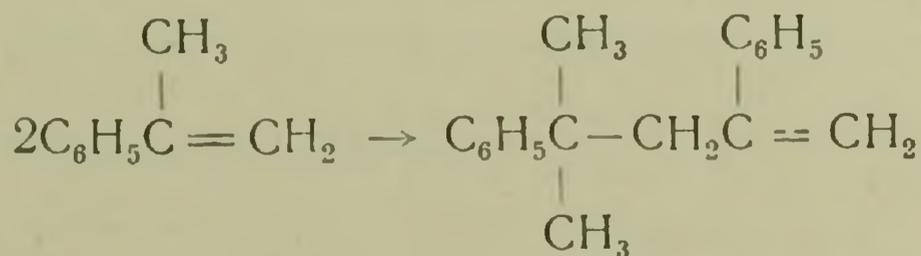
Найдено: C = 91,39 H = 8,40

 C = 91,21 H = 8,57

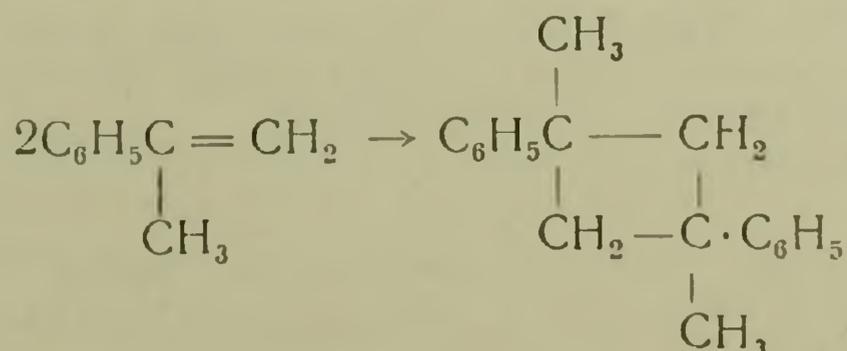
Для $C_{18}H_{20}$ вычислено C = 91,52; H = 8,48.

Строение полученного продукта устанавливается. Можно предположить возможность образования следующих соединений:

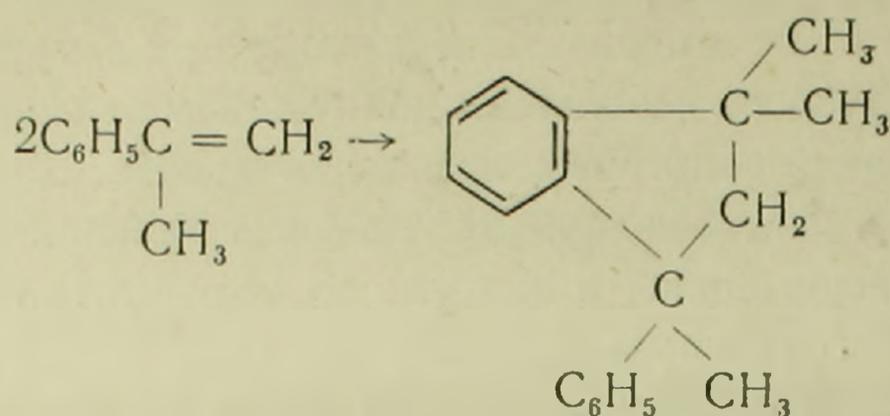
1. Гидродимер линейный:



2. Гидродимер циклический с циклобутановым кольцом:



3. Гидродимер с циклопентановым кольцом:



Судя по молекулярной рефракции, которая для полученного углеводорода равна 77,070, полученное кристаллическое соединение, по-видимому, представляет собою 1-метил-1-фенил-3-метил-3-фенил-циклобутан.

Имеются указания, что углеводород с т. пл. 52°, полученный полимеризацией альфа-метилстирола в присутствии концентрированной серной кислоты, представляет собою тетразамещенный циклобутан (4). По другим данным, углеводород, полученный полимеризацией альфа-метилстирола в присутствии SnCl₄, представляет собою триметилфенил гидринден (5).

Московский нефтяной институт
им. И. М. Губкина

Վ. Ի. ԻՍԱԳՈՒԼՅԱՆՑ ԵՎ Ա. ԴԵՍՈՒԿԻ

Մի քանի երրորդային օլեֆինների պոլիմերիզացիայի ռեակցիայի ուսումնասիրությունը կատիոնափոխանակիչ խեժերի ներկայությամբ որպես կատալիզատորներ

Հետազոտված է երրորդային օլեֆինների պոլիմերիզացիան կատիոնափոխանակիչ խեժերի ներկայությամբ:

Իզոբուտիլենը այդ պայմաններում մինչև 140° տաքացնելիս ամբողջովին վերափոխվում է հավասար քանակի դի- և տրիիզոբուտիլենների:

Սպեկտրալ անալիզով հաստատված է, որ դիիզոբուտիլենային ֆրակցիայում գտնվում են հետևյալ ածխաջրածինները.

1) 2, 4, 4,-տրիմեթիլ պենտեն-1, 2) 2, 4, 4-տրիմեթիլ պենտեն-2, 3) 3, 3, 4-տրիմեթիլ պենտեն-1:

Պոլիմերիզացիան ուրիշ իմպլայն կատալիզատորների ներկայությամբ տանելիս վերջին ածխաջրածինը չի հայտնաբերված:

Նույն պայմաններում մեթալստիրոլը վերափոխվում է 90% -ով հազեցած ածխաջրածնի-հալման կետը՝ 52°, ելքը 72%:

Օլեֆինների պոլիմերիզացիան կատիոնափոխանակիչ խեժերի ներկայությամբ առաջին անգամ է հետազոտվում:

ЛИТЕРАТУРА — Գ Ր Ա Կ Ա Ն Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

¹ В. И. Исагулянц, Труды МИНХ и ГП им. Губкина, № 28, (1960). ² В. И. Исагулянц и Н. А. Славская, ЖПХ, 33, 953 (1960). ³ Патент США № 2593 417, (1952). ⁴ Тифено, Ann. Chim. Phys. 10, 158, 1907. ⁵ Е. Бергман, Г. Фобадел, Г. Вайс, Ber. 64 1493 (1931).