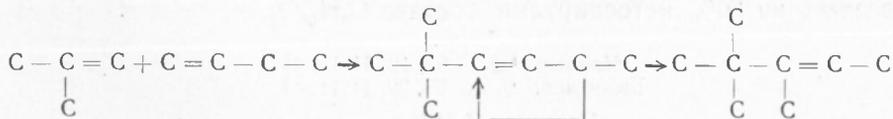


Л. И. АНЦУС и член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ

МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА ПО СТРОЕНИЮ ЕГО ДИМЕРОВ И ТРИМЕРОВ

Общие закономерности полимеризации олефинов под действием агентов кислого характера как процесса, состоящего в переходе более подвижного атома водорода от одной молекулы к другой и в присоединении его по кратной связи к более гидrogenизированному углероду, были установлены еще в 70-х годах XIX столетия А. М. Бутлеровым⁽¹⁾, а в новейшее время детализированы Фр. Уитмором⁽²⁾ и другими исследователями. Было показано, что в результате этого рода ступенчатой полимеризации имеет место постепенный рост разветвленности молекул, а также образование в них четвертичных атомов углерода. А. М. Бутлеров, исследовав полимеризацию изобутилена и показав преобладание на стадии димера равновесной смеси 2, 2, 4-триметилпентенов 1 и 2, а на стадии тримеров 2, 2, 4, 6, 6-пентаметилгептенов, в сущности, уже установил также и то весьма важное обстоятельство, что полимеризации подвергаются только α -олефины, являющиеся «динамическими» формами. Что же касается β -, γ - и т. д. олефинов, то они, являясь «статическими» формами, остаются на стадиях димеров, тримеров и т. д. и дальнейшей полимеризации не подвергаются.

Позднее, в 90-х годах, Мальбо показал, что, помимо бутлеровского диизобутилена (2, 2, 4-триметилпентена) с т. кип. 100°, существует еще и какой-то другой изомерный ему октен с т. кип. 110—113°. Структура этого диизобутилена как 2, 2, 3-триметилпентена была установлена Л. И. Анцус и А. Д. Петровым⁽³⁾ в 1933 г. Было высказано предположение, что этот изооктен мог получиться как вследствие скелетной изомеризации 2, 2, 4-триметилпентена, так и, главным образом, кодимеризации изобутилена с образующимся из него *n*-бутиленом



сопровождающейся скелетной изомеризацией.

Фр. Уитмор, исследовав полимеризацию тетраметилэтилена, отметил склонность к скелетной изомеризации не только образующихся при полимеризации олефинов, но и исходных. Вследствие последней в полимеризацию, как оказалось, преимущественно вступает не 2, 3-диметилбутен 1, обладающий тем же углеродным скелетом, что и исходный тетраметилэтилен, а 3, 3-диметилбутен-1.

Интересно отметить, что одной из важнейших структурных форм в ряду многочисленных димеров оказался также триизобутилен (2, 2, 4, 6, 6-пентаметилгептен), что говорит о том, что или образовавшийся первоначально вследствие полимеризации 2, 2, 5, 6, 6-пентаметилгептен тотчас изомеризовался в 2, 2, 4, 6, 6-пентаметилгептен, или что образующиеся додецилены частично претерпевают и обратимую реакцию „полураспада“ на диизобутилен и изобутилен с одновременной их кодимеризацией в триизобутилен.

Исследованиями Хога и Смитенберг⁽⁴⁾, а также и нашими было установлено образование при полимеризации пропилена уже на стадии димеров, по крайней мере, трех форм, которые могли претерпевать дальнейшую полимеризацию: 2-метилпентена-1, 4-метилпентена-1 и 2, 3-диметилбутена-1. Из этих трех форм две последние образуются, по видимому, главным образом в результате изомеризации 2-метилпентена-1, становящейся особенно заметной в условиях динамического процесса полимеризации, при переходе от димеров к тримерам. В самом деле, наши опыты показали, что в случае полимеризации преимущественно на тример процентное содержание 2, 3-диметилбутенов в димере выше, чем при полимеризации преимущественно на димер.

Экспериментальных исследований строения тримеров пропилена до сих пор не производилось, но в опубликованной в 1938 г. статье Уахтер⁽⁵⁾ высказаны соображения о вероятности образования из 2-метилпентена-1 4, 4-диметилгептена-2 и, вследствие изомеризации, 3, 4-диметилгептена-3.

Эти соображения можно было бы дополнить и развить, учтя, кроме того и образование: из 4-метилпентена-1 2, 6-диметилгептенов, из 2, 3-диметилбутена-1 2, 3, 5-триметилгексена, но, прежде всего, конечно, как это следует из цитированной выше работы Уитмор, 2, 2, 5-триметилгексена и 4, 5, 5-триметилгексена-2 (за счет транзитной формы — 3, 3-диметилбутена-1), а также тех или иных продуктов изомерных превращений этих углеводов.

Кривая разгонки нониленов, фракция которых с т. кип. 120—160° была нами подвергнута фракционировке на подбельняке в количестве 2 кг, показала резкое преобладание узкой фракции с т. кип. 130—134°, на которую пришлось около половины всей фракции 120—160°.

Однако это резкое преобладание фракции 130—134°, исследованием которой мы и решили ограничиться, еще не гарантировало простоты состава нониленов, так как из 20 известных нониленов в этих пределах кипят 6 форм: 1) 4, 4-диметилгептен-2; 2) 2, 4-диметилгептен; 3) 4, 6-диметилгептен-2; 4) 4, 4, 5-триметилгексен-1; 5) 3-этил-4, 4-диметилпентен-2 и 6) 2, 2, 4-триметилгексен. 800 г этой фракции были окислены 1% KMnO_4 . Получено 100 г кислых и 279 г нейтральных продуктов окисления. Разгонкой последних была выделена в количестве 110 г главная фракция с т. кип. 196—198°. Эта фракция оказалась на 80% кетоспиртами состава $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$.

Найдено %: С 68, 12; Н 11, 45
Вычислено %: С 68, 29; Н 11, 47

Найдено: *M* 157, 3
Вычислено: *M* 158

Найдено: *MR* 45, 628
Вычислено: *MR* 45, 298

Для фракции был получен семикарбазон, который затем многократной фракционированной перекристаллизацией был разделен на 2 продукта: 1) с т. пл. 198° и 2) с т. пл. 154°. Структура продукта, семикарбазон которого имеет т. пл. 154°, еще не расшифрована. Первый продукт

по температуре плавления семикарбазона и составу представляется возможным идентифицировать как семикарбазон этил-ацетил-третично-бутил-карбинола, синтезированного А. М. Халецким⁽⁶⁾.

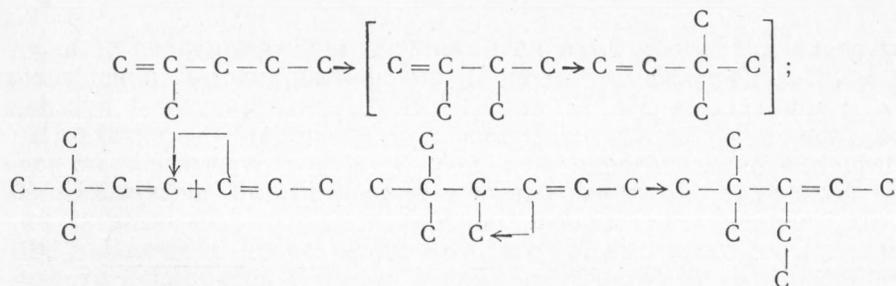
Найдено %: N 19,60
 $C_{10}H_{21}N_2O_3$. Вычислено %: N 19,54

Кроме кетоспиртов, во фракции 196—198° частично, а во фракциях 192—196° и 198—208° полностью оказались изомерные кетоспиртами — спиртоокиси (оксноренолы), строение которых, так же как и кислых продуктов, нами изучается. Из 279 г нейтральных продуктов окисления около $\frac{2}{3}$ падало на кетоспирты и спиртоокиси состава C_9 , а $\frac{1}{3}$ — на кетоны, из которых пока идентифицирован лишь метилэтилкетон. Кроме того, были выделены кетоны состава $C_6H_{12}O$ и $C_7H_{14}O$, которые дали семикарбазоны с теоретическим количеством азота.

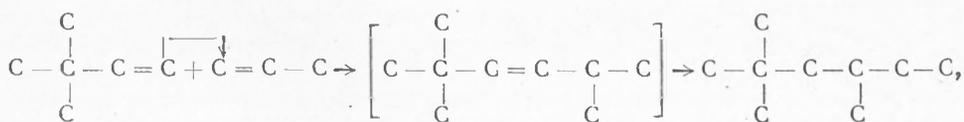
Однако эти семикарбазоны оказались неразделимыми смесями семикарбазонов сложных смесей кетонов.

Этил-ацетил-третичнобутил-карбинол должен был получиться в результате окисления 3-этил-4, 4-диметилпентена-2. Этот углеводород, впервые полученный И. Н. Назаровым⁽⁷⁾ в виде смеси геометрических изомеров с т. кип. 124—132°, при дегидратации диэтил-третично-бутил-карбинола, как показало исследование Р. Д. Оболенцева⁽⁸⁾, содержится также (в смеси с 2, 3, 5-триметилгексеном) в нониленовой фракции кодимера бутенов и пентенов технического диизобутилена. Этот же нонен был выделен недавно Померанц, Мирс и Говард⁽⁹⁾ из остатков синтеза триптена методом А. П. Эльтекова⁽¹⁰⁾, причем авторы указали для него т. кип. 133,9—135,5°. На основании получения нами семикарбазона метилэтилкетона мы считаем вероятным присутствие во фракции тримера пропилена с т. кип. 130—134° также и 2, 2, 4-триметилгексена. Этот последний углеводород (с т. кип. 132° при 755 мм) впервые был получен магний-органическим синтезом в 1941 г. Р. Я. Левиной⁽¹¹⁾.

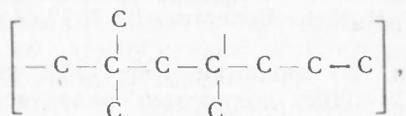
Итоги исследования нейтральных продуктов окисления ноненов, таким образом, дают возможность считать главной реакцией образования нониленов, исходя из 2-метилпентена-1, в отличие от предположения Уахтер, нижеследующую реакцию, аналогичную упоминавшейся выше реакции образования 2, 2, 3-триметилпентена:



Что же касается 2, 2, 4-триметилгексена, то его образование можно рассматривать или как следствие изомеризации 2, 2, 5-триметилгексена



аналогичное упоминавшемуся выше образованию триизобутилена среди димеров тетраметилэтилена, или же как следствие перегруппировки первоначально возникающего нонена в бирадикал с структурными фрагментами изобутилена и 2-метилпентена



стабилизирующийся затем в виде 2, 2, 4-триметилгексена.

Нетрудно видеть, что полимеризация пропилена подчиняется тем же закономерностям, которые были ранее установлены для изобутилена и тетраметилэтилена, а также что основным направлением сопровождающей полимеризацию скелетной изомеризации является сокращение главной цепи (например, с 7 и 6 углеродов в тримерах пропилена до 5).

Поступило
18 XI 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. М. Бутлеров, ЖРФХО, 5, 302 (1873); 9, 38 (1877); 11, 197 (1879); 14, 199 (1882). ² Fr. Whitmore, Chem. and Eng. News, 26, 668 (1948), русск. пер. в сборн. № 1 Синтез моторных топлив, 1949. ³ А. Д. Петров, Л. И. Анцус и Д. Н. Андреев, ЖОХ, 3, 253 (1933). ⁴ H. Hoog, J. Smittenberg and G. H. Wissler, II Congr. Mond. Petr., 2, sect. 2, 489, 1937. ⁵ A. Wachter, Ind. Eng. Chem., 30, 822 (1938). ⁶ А. М. Халецкий, ЖОХ, 8, 164 (1938). ⁷ И. Н. Назаров, Бер., 69, 21 (1936). ⁸ Р. Д. Оболенцев, ЖПХ, 13, 1869 (1940). ⁹ Ph. Romeranz, T. W. Meigs and F. L. Howard, Journ. Res. Bur. of Standard, 42, № 6, 617 (1949). ¹⁰ А. П. Эльтеков, ЖРФХО, 14, 355 (1882). ¹¹ Р. Я. Левина, ЖОХ, 11, 523 (1941).