

Академик А. В. ТОПЧИЕВ и Т. П. ВИШНЯКОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Осуществление полимеризации олеиновой кислоты с последующим установлением структуры образующихся полимеров не раз привлекало внимание химиков. Разрешение этого вопроса интересно с точки зрения использования полувывсыхающих растительных масел и полимеров олеиновой кислоты для получения алкидных смол.

Обычно сырьем для алкидных смол служат многоатомные спирты и, как правило, насыщенные дикарбоновые кислоты, особенно фталевая. Однако, как выяснилось, скорость конденсации для алкидных смол, полученных из глицерина и ненасыщенных кислот — малеиновой, фумаровой и ацетиленкарбоновой, значительно выше, чем в случае применения насыщенных кислот⁽¹⁾, что особенно важно, так как полимеры олеиновой кислоты, полученные полимеризацией олеиновой кислоты в присутствии молекулярного соединения фтористого бора с орто-фосфорной кислотой, судя по молекулярному весу полимеризатов, бромным числам и числам омыления, представляли димер олеиновой кислоты⁽²⁾.

В литературе не имеется работ по исследованию продуктов полимеризации олеиновой кислоты и ее метилового эфира. Предположения о строении полимеров олеиновой кислоты основывались только на значениях физико-химических констант для них, что не давало точного представления об их структуре. Авторами была поставлена задача исследовать продукты полимеризации олеиновой кислоты, полученные при полимеризации последней в присутствии в качестве катализатора молекулярного соединения фтористого бора с орто-фосфорной кислотой.

Выделить непосредственно продукты полимеризации из полимеризатов олеиновой кислоты не представлялось возможным, во-первых, из-за непригодности вакуумной разгонки (так как при подводе тепла в процессе фракционирования наблюдается разложение) и, во-вторых, из-за отсутствия селективного растворителя, позволившего отделить полимеры от неполимеризованной олеиновой кислоты.

Различные примеры полимеризации ненасыщенных кислот и их эфиров показывают, что природа образующихся полимеров, а также схемы полимеризации как для кислот, так и для их эфиров остаются одни и те же⁽³⁻⁵⁾. Это дало нам основание выделить полимеры олеиновой кислоты из полимеров метилолеата, так как для последнего и продуктов его полимеризации был найден селективный растворитель — абсолютный метиловый спирт.

Методика выделения продуктов полимеризации олеиновой кислоты состояла в 3-кратной экстракции полимеризатов метилолеата абсолю-

тированным CH_3OH , отделении нерастворившихся продуктов полимеризации и удалении следов CH_3OH .

Вещество, оставшееся после удаления CH_3OH , имело следующие физико-химические константы: $d_4^{20} = 0,913$.

Найдено: бромное число 27,8; число омыления 190,3
($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$)₂. Вычислено: " " 27,1 " " 191,1

Определение молекулярного веса

Навеска 0,4486 г; бензол 21,0876 г; депрессия 1,846°

Найдено: M 590

($\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2$)₂. Вычислено: M 594

Элементарный анализ

Навеска 0,2620 г; 0,7436 г CO_2 ; 0,289 г H_2O

Найдено %: С 77,45; Н 12,34

($\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2$)₂. Вычислено %: С 77,23; Н 12,16

Выделенное вещество по молекулярному весу и процентному содержанию углерода и водорода соответствует димеру метилолеата, имеющему ненасыщенный характер (бромное число 27,8).

Вещество, полученное после омыления димера метилолеата, имело следующие физико-химические константы: $d_4^{20} = 0,926$.

Найдено: бромное число 29,8; кислотное число 198,1
($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$)₂. Вычислено: " " 29,9; " " 198,5

Определение молекулярного веса

I навеска 0,1456 г; бензол 19,2413 г; депрессия 0,070°

II " 0,0814 г; камфора 0,4532 г; депрессия 12,83°

Найдено: I M 559

" II M 560,3

($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$)₂. Вычислено: M 564

Элементарный анализ

Навеска 0,2413 г; 0,6712 г CO_2 ; 0,2810 г H_2O

Найдено %: С 76,23; Н 10,65

($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$)₂. Вычислено %: С 76,59; Н 10,28

Таким образом выделенное вещество представляет не что иное, как димер олеиновой кислоты. Значения кислотного и бромного чисел и молекулярного веса свидетельствуют, что выделенный димер олеиновой кислоты может быть смесью дикарбоновых ненасыщенных кислот, отличающихся только положением двойной связи.

Для того чтобы выяснить местонахождение двойной связи, нами был применен метод озонирования. При озонировании смеси дикарбоновых кислот с последующим расщеплением полученных озонидов, как мы считали, должна была образоваться смесь различных продуктов окисления, идентификация которых определит положение двойной связи.

Озон, необходимый для озонирования, получался в озонаторе при напряжении 15 000—17 000 в. Озонирование производилось в растворе четыреххлористого углерода при температуре -8° . Продолжительность озонирования в среднем равнялась 1 час на 1 г вещества.

По окончании реакции растворитель удалялся под вакуумом. Анализ оставшегося при этом вещества дал следующие результаты:

0,2416 г вещества; 20,0342 г бензола; депрессия 0,102°.

Найдено: M 603

$\text{C}_{36}\text{H}_{68}\text{O}_7$. Вычислено: M 612

0,2173 г вещества; 0,5615 г CO_2 ; 0,2131 г H_2O

Найдено %: С 70,71; Н 10,96

$\text{C}_{36}\text{H}_{68}\text{O}_7$. Вычислено %: С 70,58; Н 11,12

Таким образом полученное вещество представляет достаточно чистый озонид димера олеиновой кислоты. Озониды подвергались расщеплению, которое осуществлялось нагреванием с 4-кратным количеством воды в течение 2 час. на водяной бане. По охлаждении смесь обрабатывалась 3% раствором Na_2CO_3 и эфиром.

В растворе углекислого натрия, после подкисления соляной кислотой и экстракции эфиром, было обнаружено очень незначительное количество вещества, которое являлось, судя по молекулярному весу и кислотному числу, пеларгоновой кислотой.

Эфирный раствор. Маслянистое вещество, выделенное после удаления эфира, подвергалось вакуумной фракционировке и при этом четко выделялись следующие фракции:

При 23 мм ост. давл., т-ре	65—85°	— каприловый альдегид (следы)
" 17 " " " "	80—105°	— нониловый альдегид
" 10 " " " "	115—130°	— каприловая кислота (следы)
" 10 " " " "	130—150°	— пеларгоновая кислота
Остаток 10 " " " "	> 150°	— высокомолекул. продукты

Фракция 65—85°/23 мм не исследовалась из-за малых количеств. С фуксинсернистой кислотой дала красновато-фиолетовое окрашивание.

Фракция 80—105°/17 мм очищалась через бусильфитное соединение, после чего был приготовлен семикарбазон. Перекристаллизованный из метилового спирта семикарбазон имел т. пл. 98,3°. Гаррис (6) дает для чистого семикарбазона нонилового альдегида т. пл. 100°.

Фракция 115—130°/10 мм, соответствующая каприловой кислоте, не идентифицировалась вследствие ничтожно малых количеств. Авторам пришлось ограничиться качественной реакцией (с *o*-фталальдегидом при нагревании получалось грязно-синее окрашивание, пропадающее на холоду) и определением элементарного состава.

Фракция 130—150°/10 мм очищалась через бариевую соль, после чего были определены следующие физико-химические константы.

Молекулярный вес

I навеска	0,3017 г;	бензол	21,1314 г;	депрессия	0,481°
II " "	0,1064 г;	камфора	0,6635 г;	депрессия	41,72°
		Найдено:	I M 152		
			II M 154		
$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$.	Вычислено:	M 158			
		Найдено:	кислотное число 353,6		
$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$.	Вычислено:	" "	354,4		

Из полученного вещества была приготовлена свинцовая соль с т. пл. 93°.

Нэв (?) дает для чистой свинцовой соли пеларгоновой кислоты т. пл. 94—95°.

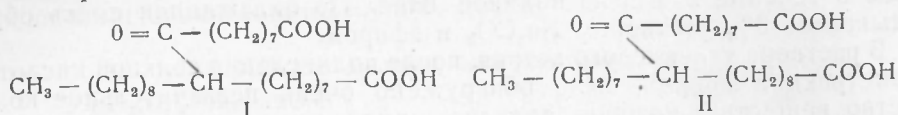
Остаток выше 150°/10 мм представлял вязкое вещество темного цвета, с фуксинсернистой кислотой оно давало красновато-фиолетовое окрашивание и, как мы предполагали, являлось смесью высокомолекулярных продуктов распада.

Анализ этого вещества дал следующие результаты:

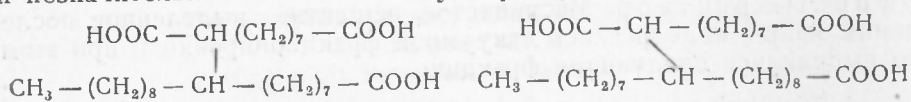
	Найдено:	кислотное число 281,0
	Вычислено:	" " 246,7
	0,1013 г вещества;	камфора 0,5437; депрессия 15,9°
		Найдено: M 468
$\text{C}_{27}\text{H}_{50}\text{O}_5$.	Вычислено:	M 457
	0,1856 г вещества;	0,4783 г CO_2 ; 0,1863 г H_2O
		Найдено %: C 69,91; H 10, 93
$\text{C}_{27}\text{H}_{50}\text{O}_5$.	Вычислено %:	C 71,36; H 11,01

Таким образом, кислотное число, молекулярный вес и процентное содержание углерода и водорода позволили предполагать, что полу-

ченое вещество представляло в основном $C_{27}H_{50}O_5$, а остаток выше $150^\circ/10$ мм представлял смесь, главным образом, двух следующих кетодикарбоновых кислот.



и незначительных количеств двух трикарбоновых кислот:



Для доказательства наличия кетогруппы, а также ее местоположения мы применили метод окисления этого остатка, которое производилось перманганатом калия в щелочной среде.

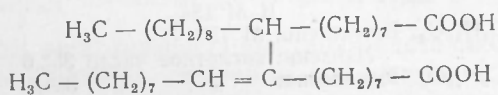
В связи с возможностью наличия большого числа продуктов окисления решено было оценивать положение кетогруппы по присутствию каприловой кислоты для I и каприловой кислоты для II.

Полученные продукты окисления подвергались вакуумной фракционировке при 10 мм ост. давления. Отбирались только две фракции $121-125^\circ$ и $159-163^\circ$, соответственно каприловой и каприновой кислотам.

Фракция $121-125^\circ/10$ мм, выделенная при фракционировке остатка, идентифицировалась в виде свинцовой соли с т. пл. 82° . По литературным данным, температура плавления чистой свинцовой соли каприловой кислоты равна $84-85^\circ$ (7).

Фракция $159-163^\circ/10$ мм не исследовалась вследствие ничтожно малых количеств.

Таким образом, содержание относительно ощутимых количеств каприловой и ничтожно малых количеств каприновой кислот дало авторам основание считать, что остаток, кипящий при $150^\circ/10$ мм, в основном состоит из кетокрбоновой кислоты I и, следовательно, димер олеиновой кислоты в основном состоял из ненасыщенной дикарбоновой кислоты следующего строения:



Поступило
2 III 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. С. Петров, Б. Н. Рутовский и И. П. Лосев, Технология синтетических смол и пластических масс, 1946, стр. 67. ² А. В. Топчиев и Т. П. Вишнякова, ДАН, 71, № 3 (1950). ³ T. F. Bradley and H. F. Pfang, Ing. Eng. Chem., 32, 695, 804 (1940). ⁴ K. Kino, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo), 5, 129 (1931). ⁵ U. Kowau, G. Falkenburg and I. Teter, Ind Eng. Chem., Anal. Ed., 16, 91 (1944). ⁶ K. Harries u. F. Thieme, Lieb. Ann., 343, 354 (1905). ⁷ G. Neave, Analyst, 37, 399 (1912).