

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОБУТИЛЕНА

Я. Т. Эйдуc и Б. К. Нефедов

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	833
I. Полимеризация изобутилена под действием тепла, свободных радикалов и прочих активных частиц	834
1. Действие тепла	834
2. Действие $\alpha$ -частиц	835
3. Действие радикалов, образующихся при фотолизе альдегидов и кетонов	836
4. Электрические разряды	836
5. Действие перекисных соединений и других веществ, образующих свободные радикалы	837
II. Каталитическая полимеризация изобутилена	837
1. Полимеризация, катализируемая кислотами	837
2. Полимеризация, катализируемая галогенидами	842
3. Полимеризация в присутствии окисных катализаторов	852
4. Полимеризация под действием щелочных металлов	854
5. Полимеризация под действием металлоорганических соединений	855
6. Гидрополимеризация изобутилена	855
III. Применение процессов полимеризации изобутилена в промышленности	856

## ВВЕДЕНИЕ

Как известно, в настоящее время в нашей стране большое внимание уделяется вопросам развития химической индустрии и в особенности производства высокомолекулярных полимерных веществ, пластических масс, синтетических каучуков и волокон. Сырьевой основой для этих новых отраслей химической промышленности должны стать продукты газо- и нефтепереработки.

В последнее время большое значение приобрели процессы полимеризации и сополимеризации непредельных и в частности олефиновых соединений, этилена, его гомологов и производных. Начало изучения полимеризации олефинов заложено в трудах русских и советских химиков и в первую очередь А. М. Бутлерова. На протяжении десятков лет как у нас, так и за рубежом, велись исследования в области промышленного использования процессов полимеризации олефинов на основе технических газов, изыскивались и разрабатывались эффективные катализаторы, изучался механизм этих реакций. Было найдено, что катализаторами полимеризации простейших олефинов, приводящей к образованию жидких продуктов (бензинов и вязких масел), являются ряд кислот (серная, фосфорная, фтористоводородная), естественные и синтетические алюмосиликаты, галогидные соли некоторых элементов (алюминия, бора, цинка, титана, олова и др.) и отдельные окислы металлов. В последнее время большой теоретический и практический интерес приобрела полимеризация олефинов до высокомолекулярных твердых полимеров (полиэтилен, полипропилен), которая может протекать как под сверхвысокими давлениями, в присутствии инициаторов (кислород, органические перекиси), так и в присутствии катализаторов (окислов металлов, алюминийорганических соединений и хлористого титана) при атмосферном или повышенном давлениях.

Из олефиновых мономеров, используемых в процессах полимеризации, наряду с этиленом и пропиленом, особый интерес представляет изобутилен. Являясь относительно доступным веществом, этот олефин при полимеризации дает ряд ценных продуктов, превосходящих по некоторым показателям аналогичные продукты, получаемые на основе других олефинов. Среди них можно отметить изомерные изооктены, которые гидрированием превращаются в изооктаны — ценную добавку к моторному топливу, высококачественные смазочные масла, синтетические каучуки и пластические массы.

Настоящая работа является обзором литературных и патентных данных по полимеризации изобутилена. Основное внимание уделено каталитической полимеризации изобутилена, имеющей большое практическое значение.

## 1. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОБУТИЛЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЕПЛА, СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ И ПРОЧИХ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ

### 1. ДЕЙСТВИЕ ТЕПЛА

Установлено, что при температуре темно-красного каления изобутилен<sup>1</sup> и третичнобутиловый спирт<sup>2</sup> разлагаются, давая сложную смесь продуктов.

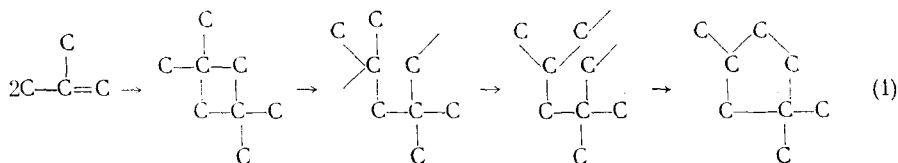
Полимеризация изобутилена в железной трубке при 380—390° и начальном давлении 70 атм приводит, согласно Ипатьеву<sup>3</sup>, к образованию смеси жидких предельных, непредельных и нафтеновых углеводородов.

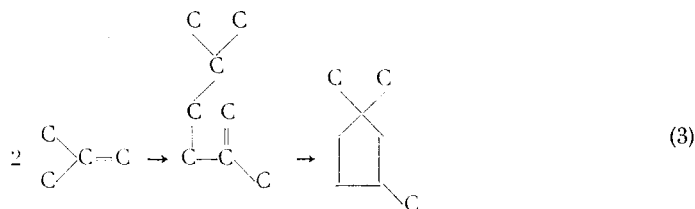
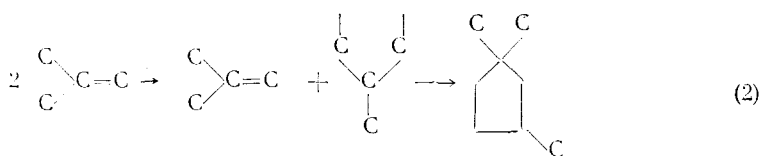
Херд и Спенс<sup>4</sup>, считали, что термическая активация С—С и С—Н связей в изобутилене ведет к образованию монадикалов, превращающихся далее в газообразные продукты, в то время как активация двойной связи С=С ведет к образованию бирадикалов  $(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CH}_2$ , из которых далее возникают производные циклогексана, а из них ароматические углеводороды. Аналогичная гипотеза об образовании бирадикалов из олефинов при термической активации была также высказана Гапоном<sup>5</sup>.

Жидкий изобутилен, нагретый в атмосфере углекислого газа в запаянных трубках из тугоплавкого стекла при 200° и давлении 30 атм в течение 14 дней полимеризовался, по данным Лебедева и Коблянского<sup>6</sup>, на 6—8%; полимеризат состоял исключительно из триизобутилена. Термополимеризация изобутилена в запаянных трубках при температуре ~370° протекала<sup>7</sup> гомогенно по второму порядку с энергией активации 43 ккал/моль.

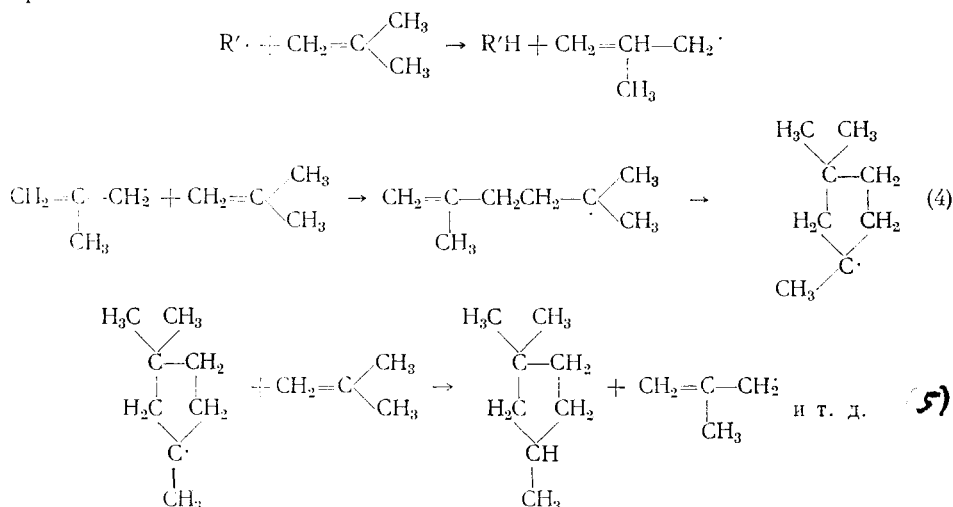
Изобутилен<sup>8</sup> подвергается циклической димеризации при 370—460° и 36—360 атм. Выход продукта реакции (1,1,3-триметилциклопентан) увеличивался с увеличением времени нагрева или максимального давления.

Наивысшее содержание димера в жидком полимеризате — 49,5% было получено при 400°, времени нагрева 1 час и давлении 36 атм. Газообразные продукты реакции составляли ~40 вес. % от прореагировавшего изобутилена и содержали помимо изобутилена изобутан, пропан, пропилен и следы метана; 1,1,3-триметилциклопентан получался также термической димеризацией изобутилена в присутствии разбавителя (азота)<sup>9</sup>. Высказано предположение,<sup>8</sup> что образование циклического димера может протекать по одному из следующих путей:





Наиболее вероятной считается последняя реакция, которая протекает по радикально-цепному механизму и может быть изображена следующим образом<sup>10</sup>:



Интересный случай термополимеризации изобутилена описали Степухович и Митенков<sup>11</sup>, изучавшие реакцию термического распада изобутилена в области низких давлений при 811—828° К в кварцевом реакторе. При давлении меньше 2 мм рт. ст. вместо увеличения давления из-за разложения изобутилена происходило заметное (до 20%) падение давления. По-видимому, на стенках кварцевого реактора происходила молекулярная адсорбция изобутилена, а затем на участках стенок, покрытых адсорбированными молекулами, протекала гетерогенно-каталитическая полимеризация изобутилена, превалирующая в первое время над реакцией распада.

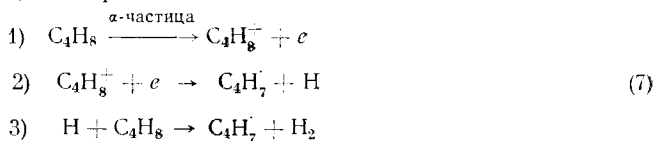
## 2. ДЕЙСТВИЕ $\alpha$ -ЧАСТИЦ

Полимеризация изобутилена под действием  $\alpha$ -частиц мало изучена. Мунд с сотрудниками<sup>12, 13</sup> нашли, что полимеризация изобутилена под действием  $\alpha$ -частиц протекает с отрицательным температурным коэффициентом. Скорость реакции может быть выражена полуэмпирическим уравнением:

$$1/P = 1/P_0 + k(1 - e^{-\lambda t}) - k'(1 - e^{-at - bt^2}), \quad (6)$$

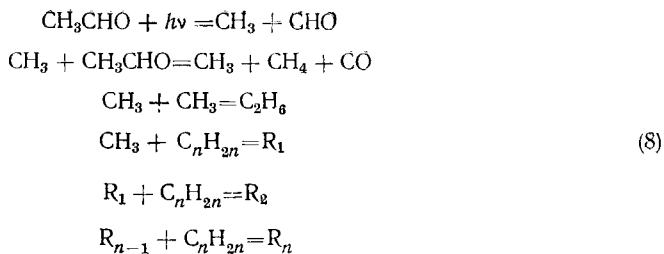
где  $P_0$  — начальное давление,  $P$  — давление в момент времени  $t$ ,  $\lambda$  — радиоактивная константа радона, равная 0,0075;  $a$ ,  $b$ ,  $k$ , и  $k'$  — константы. На каждый ион полимеризовалось при 0 и 31° соответственно 22 и

55 молекул олефина. Быстрое падение скорости полимеризации с повышением температуры авторы объясняли изменением не числа цепей, а их длины. При реакции выделилось небольшое количество водорода. Средний молекулярный вес полимера был равен  $\sim 4000$ . При полимеризации изобутилена под действием  $\alpha$ -частиц при постоянном давлении 400—700 мм рт. ст. и температуре  $0^\circ$  ионный выход составлял 33,6—46,2, а получавшийся полимер имел средний молекулярный вес 400—700<sup>14</sup>. Механизм начальной стадии процесса, по мнению авторов, может быть выражен следующим образом:



### 3. ДЕЙСТВИЕ РАДИКАЛОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ФОТОЛИЗЕ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

Скорость фотолиза простейших альдегидов и кетонов при  $300^\circ$  снижалась при введении в реакционную смесь изобутилена<sup>15</sup>. При этом изобутилен полимеризовался под влиянием каждого кванта света, поглощенного карбонильным соединением. Скорость полимеризации изобутилена не зависела от давления олефина. Молекулярный вес полимеров был невысок; в случае изобутилена получался димер. Процесс описан следующими уравнениями:



Предполагалось, что обрыв цепи происходил в результате изомеризации большого радикала в малоактивную форму.

### 4. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ РАЗРЯДЫ

Электрические разряды действуют на олефиновые углеводороды и, в частности, на изобутилен по-разному в зависимости от характера разряда. Дуговой разряд, подобно высокой температуре, приводит к глубокой деструкции молекулы изобутилена, в то время как тихий разряд вызывает полимеризацию<sup>16</sup>. Впервые полимеризацию изобутилена под действием тихого электрического разряда наблюдали Демьянов и Прянишников<sup>17</sup>. Опыты проводились в озонаторе, в котором создавался разряд от переменного тока напряжением в 12—13 kV. Получалось желтоватое масло со средним молекулярным весом 140, состоявшее в основном из ди- и триизобутиленов и содержавшее небольшие количества углеводорода  $\text{C}_5\text{H}_8$ . Авторами<sup>17</sup> было высказано предположение, что при действии тихого разряда происходит не только разрыхление двойной связи олефина и образование полимеров, но и отрыв радикалов. Подробное исследование полимеризации изобутилена под действием тихого разряда было проведено Прянишниковым<sup>18</sup>. Жидкий продукт полимеризации в легких фракциях содержал 70—80% предельных и 20—30% непредельных углеводородов, в то время как в высококипящих фракциях найдено обратное отношение (40:60). Полимеризация сопровождалась отрывом и присоединением радикалов, на что указывало наличие углеводородов  $\text{C}_6$  (2,2-диметилбутан и 2,2-диметилбутен) и

C<sub>7</sub> (2,4- и 2,2-диметилпентаны; 2,2,3-триметилбутан и соответствующие олефины). В высших фракциях содержались также нафты. При полимеризации изобутилена под действием тихого разряда Изомура<sup>19</sup> наблюдал образование жидкого продукта со средним молекулярным весом 152 и в основном содержавшего три фракции 80—85°; 100—110° и 190—200°. Отто и Мюллер-Кунради<sup>20</sup> получили присадки к смазочным маслам путем полимеризации изобутилена под действием электрического разряда.

#### 5. ДЕЙСТВИЕ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ДРУГИХ ВЕЩЕСТВ, ОБРАЗУЮЩИХ СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ

Полимеризация изобутилена в присутствии веществ, которые при разложении могут давать свободные радикалы, изучена мало. Имеющаяся патентная литература в основном описывает процессы сополимеризации изобутилена с другими ненасыщенными соединениями с целью получения высокомолекулярных веществ типа искусственных каучуков. Среди веществ, сополимеризовавшихся с изобутиленом, упоминаются моноолефины, диолефины, стирол<sup>21</sup>, альдегиды, кетоны, имеющие  $\alpha$ -водородный атом<sup>22,23</sup> и C<sub>2</sub>F<sub>4</sub><sup>24</sup>. Как инициаторы могут быть использованы перекись бензоила<sup>22</sup>, диалкилперекиси<sup>25</sup>, органические полиперекиси<sup>26</sup>, гексахлорэтан, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>; N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> · 2HCl, NH<sub>2</sub>OH · HCl<sup>23</sup>, R<sub>3</sub>C(CR<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, где R может быть фенил или замещенные фенила, но не водород<sup>21, 27</sup>, иминосоединения типа RR'C : NA, где R и R' — водород или углеводородный радикал и A—H, OH, NH<sub>2</sub> или N : CR''R''', нитропроизводные углеводородов<sup>28</sup>, а также вещества, образующие бирадикалы при гомолитическом расщеплении<sup>29</sup>. Процесс сополимеризации протекает в широком интервале температур от —164 до 550° в зависимости от применяемого инициатора и под давлением до 3000 атм.

Процесс полимеризации иногда проводится в эмульсиях, для чего применяются перекисные катализаторы вместе с эмульгатором. Процесс идет при более низких температурах и характеризуется большой скоростью реакции.

Полимеризация чистого изобутилена в водной эмульсии в литературе не описана. Обычно изобутилен полимеризуется совместно с другими неопределенными соединениями, такими как эфиры фумаровой кислоты<sup>30–32</sup>, акрилонитрил, метилметакрилат, винилацетат, несимметричный дихлорэтилен, метилхлоракрилат, стирол<sup>33</sup>, винилгалогениды<sup>33, 34</sup>. Водная эмульсия должна иметь pH 3—8,5. Процесс проводится при 50—100° в присутствии персульфата калия, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и тому подобных веществ<sup>30</sup> и эмульгаторов, обычно стеаратов Na или K. Соплимеризация изобутилена с акрилонитрилом проводилась также в суспензии, в среде, в которой нерастворимы ни исходная смесь, ни продукты полимеризации, а только инициатор. Содержание акрилонитрила в смеси доходило до 85%<sup>35</sup>.

## II. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОБУТИЛЕНА

### 1. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ, КАТАЛИЗИРУЕМАЯ КИСЛОТАМИ

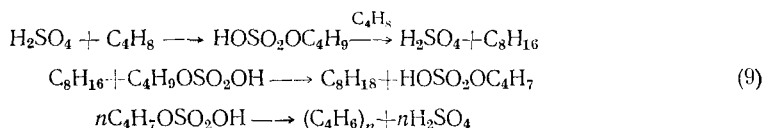
*Серная кислота.* Полимеризация изобутилена под действием серной кислоты впервые описана Бутлеровым и Горяиновым<sup>36, 37</sup>. При поглощении изобутилена серной кислотой (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O = 3 : 1) наряду с триметилкарбинолом всегда получается некоторое количество масла, состоящего наполовину из триизобутилена и содержащего небольшое количество высших полимеров. При пропускании изобутилена в крепкую серную кислоту весь углеводород превращается в триизобутилен с примесью высших полимеров<sup>38</sup>. Димеризация наблюдается в присутствии сильно разбавленной кислоты<sup>39</sup>. Диизобутилен получается растворени-

ем 1 объема жидкого изобутилена в 2 объемах вдвое разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и нагреванием в запаянных трубках при  $100^\circ$ . Диизобутилен также легко может быть получен нагреванием смеси разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и триметилкарбинола<sup>38</sup>. Таким образом, согласно Бутлерову<sup>40</sup>, изобутилен не способен прямо димеризоваться под действием  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а только с промежуточным образованием триметилкарбинола, который образует диизобутилен при нагревании с разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $100^\circ$ . В отсутствие стадии гидратации и при обыкновенной температуре получается сразу тример, а при употреблении концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и вышешие полимеры.

Лебедев и Коблянский<sup>6</sup>, пропуская изобутилен через водную серную кислоту (5 : 1), получили продукт, содержащий 1% ди-, 90% три- и 9% полиизобутиленов. Тример Бутлерова содержал два изомера: 90% нижекипящего и 10% вышекипящего.

При сополимеризации изобутилена с *n*-бутиленами в присутствии серной кислоты с целью получения изооктана<sup>41</sup> 60—75%-ная  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на холоду селективно поглощает изобутилен; требуется температура  $20\text{--}40^\circ$ , чтобы ощутимо увеличить скорость полимеризации. С повышением температуры до  $100^\circ$  выход полимеризата увеличивался вдвое. Полимеризация одного изобутилена в присутствии 70%-ной серной кислоты при  $20^\circ$  приводит к образованию главным образом димера.

Катсуно<sup>42</sup> показал, что при концентрации серной кислоты ниже 77% продукт полимеризации изобутилена состоял в основном из димера и тримера. Снижение концентрации кислоты и повышение температуры реакции способствовали увеличению выхода димера. В присутствии 58%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $68\text{--}71^\circ$  выход димера был максимальный и составлял 70%. Разбавленная кислота медленно поглощает изобутилен. Повышение концентрации кислоты и снижение температуры способствовали более глубокой полимеризации. С 77%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при комнатной температуре поглощение изобутилена происходило быстро; выход тримера, представлявшего собой смесь 2,2,4,6,6-пентаметилгептена-3, 2,2-диметил-4-неопентилпентена-3 и 2,2-диметил-4-неопентилпентена-4 в отношении 1 : 2 : 1, составлял 70%. При снижении температуры ниже  $20^\circ$  67%-ная кислота не вызывала полимеризации изобутилена, но поглощала его с образованием триметилкарбинола. Однако нагревание этой смеси до  $70\text{--}100^\circ$  вызывало полимеризацию с частичной регенерацией изобутилена. Предварительно разбавляя смесь водой, можно уменьшить скорость полимеризации и увеличить выход димера. При медленной полимеризации при комнатной температуре полимерный продукт содержал в основном тример. В присутствии серной кислоты образовавшиеся ди- и триизобутилены могут подвергаться вторичным изменениям. Полимеризация изобутилена обратима, и сдвигу равновесия в сторону образования полимеров способствует низкая температура; при  $100^\circ$  равновесие смещено в сторону тримера. Температура полимеризации изобутилена под влиянием  $\text{H}_2\text{SO}_4$  может быть снижена<sup>43</sup> до  $0^\circ$ , но при этом концентрация кислоты не должна быть ниже 85—90%. При  $0^\circ$  85% изобутилена превращается в жидкие полимеры. Согласно Наметкину<sup>44</sup>, при полимеризации олефинов под действием серной кислоты образуются не только непредельные полимеры, но и предельные гидрополимеры, что происходит за счет образования и углеводородов, менее насыщенных, чем олефины. Этот процесс, названный гидродегидрополимеризацией, хорошо идет с изобутиленом. При этом образуется ряд гидрополимеров: от гидродимера до гидрогексамеров и выше:



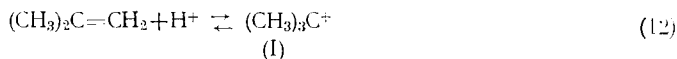
Строение полимеров изобутилена, получающихся под действием серной кислоты, тщательно исследовалось многими авторами<sup>38, 45-53</sup>.

Выяснилось, что димерная фракция состоит из 2,4,4-триметилпентена-1 и 2,4,4-триметилпентана-2 в соотношении 4 : 1.

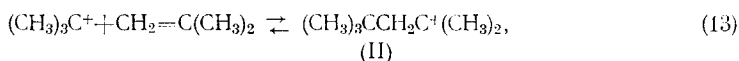
Исследование тримерной фракции полимеризата изобутилена<sup>40, 54-59</sup> показало, что в ней содержатся углеводороды 2,2,4,6,6-пентаметилгептен-3, 2-неопентил-4, 4-диметилпентен-1 (1,1-динеопентилэтилен), 2,4,4,6,6-пентаметилгептен-1 и 2,4,4,6,6-пентаметилгептен-2.

На основании полученных данных полимеризация изобутилена может быть представлена следующими реакциями<sup>59</sup>.

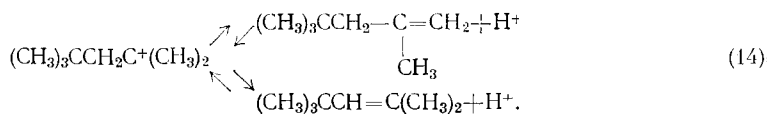
Протон  $H^+$  образует с молекулой изобутилена карбоний-ион (12)



Карбоний-ион (I), подобно протону, присоединяется к молекуле изобутилена с образованием карбоний-иона (II) (13):

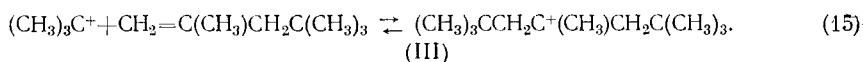


который может превратиться в два изомера диизобутилена с отрывом  $H^+$  от метиленовой или от метильной группы:

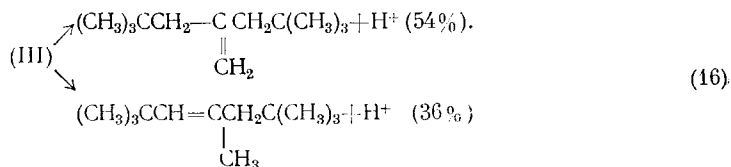


Образование 2,4,4-триметилпентена-1 в преобладающем количестве может быть объяснено тем, что отщепление протона от метильной группы, связанной с атомом углерода, имеющем дефицит электронов, происходит значительно легче, чем от неопентильной группы.

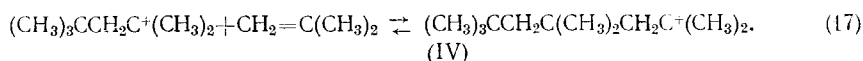
Диизобутилен, соединяясь с  $H^+$ , дает карбоний-ион (II). Подобным же образом может присоединяться карбоний-ион (I). Однако соединения (I) с  $\beta$ -диизобутиленом не происходит, так как не наблюдается образования 2,4,4-триметил-3-трет.-бутилпентена-2. Соединение (I) с  $\alpha$ -диизобутиленом можно представить следующим образом:



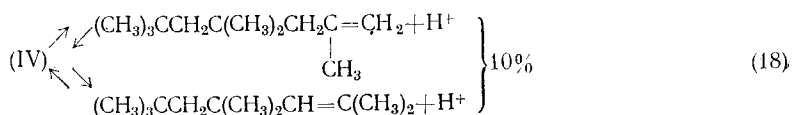
В (III) отщепление протона происходит либо от прилежащей метиленовой группы, либо от метильной:



Ион (II) также может соединяться с изобутиленом:



Теряя протон, ион (IV) образует тримеры изобутилена:



**Фосфорная кислота.** Из всех кислот наиболее широкое распространение в качестве катализатора полимеризации олефинов нашла фосфорная кислота и ее соли. Обычно она применяется в виде жидкой кислоты, «твердой» кислоты и пирофосфата меди. Иногда применяется и фосфорный ангидрид.

При медленном пропускании изобутилена, бутилена или этилена над  $P_2O_5$ , отложенном на пемзе, при комнатной температуре после периода индукции в несколько часов наблюдалось<sup>60</sup> полное поглощение газа. Когда такой насыщенный олефином катализатор нагревали до  $110^\circ$ , то от него медленно отгонялся чистый димер изобутилена; при температуре реакции выше  $110^\circ$  в составе полимеризата обнаружено присутствие тримера и тетрамера.

Согласно Ипатьеву и Корсон<sup>61, 62</sup>, изобутилен полимеризовался под действием жидкой ортофосфорной кислоты при атмосферном давлении значительно быстрее, чем *n*-бутены, причем присутствие изобутилена ускоряло полимеризацию бутена-1. Полимеризация смесей изобутилена и *n*-бутиленов происходила при более низких температурах и в присутствии кислоты более низкой концентрации, чем полимеризация одних *n*-бутенов, причем образовалась смесь моноолефиновых углеводородов.

Мягкие условия полимеризации способствуют получению более простых по своему составу полимеризатов. Так, например, полимеризат изобутилена, полученный при  $30^\circ$ , содержал только два компонента: диизобутилен и триизобутилен, тогда как полимеризат, полученный при  $130^\circ$ , содержал семь полимерных соединений. 100%-ная ортофосфорная кислота является более сильным полимеризующим агентом, чем 95, 89 и 85 %-ные.

Пирофосфорная кислота, отложенная на кремнеземе, обладала<sup>63</sup> большей полимеризующей способностью, чем метафосфорная кислота.

При сравнительном изучении полимеризации изобутилена в присутствии серной и ортофосфорной кислот было установлено<sup>64</sup>, что при  $110^\circ$  и атмосферном давлении концентрация  $H_2SO_4$  не должна превышать 65%, так как в противном случае наблюдается глубокая деструкция продуктов реакции. 87—100%-ная ортофосфорная кислота в тех же условиях обладала большей активностью, повышавшейся при добавлении 4—5%  $H_2SO_4$ . Прибавление более 10%  $H_2SO_4$  усиливало процессы разложения продуктов реакции. В присутствии пемзы, пропитанной 87—100%-ной  $H_3PO_4$ , при  $30$ — $150^\circ$  изобутилен превращался в продукт, состоявший на 55—60%, из димера и на 25—30% из тримера. С повышением температуры выше  $30^\circ$  скорость полимеризации сначала увеличивалась, проходила через максимум, а затем, благодаря процессам деполимеризации, падала. Для 87%-ной  $H_3PO_4$  оптимальной температурой было  $110^\circ$ , а для 100%-ной —  $130^\circ$ . В присутствии  $P_2O_5$  на пемзе контракция газа была очень высокая в начале реакции, затем быстро падала и в дальнейшем достигала постоянной величины. С повышением температуры контракция газа начинала падать, но при более низких температурах, чем в случае  $H_3PO_4$  на пемзе.

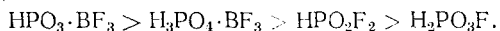
Катализатор — фосфорная кислота на активированном угле с содержанием до 76%  $H_3PO_4$  был в реакции полимеризации изобутилена при  $50$ — $55^\circ$  в 5—6 раз более активен, чем жидкая ортофосфорная кислота<sup>65</sup>. При проведении реакции на тонких слоях контакта (4—5 мм) получался катализат с содержанием димерной фракции до 53%. Сокращение времени контактирования снижало образование высших полимеров, но не влияло на выход тримера изобутилена. Кислый фосфат железа, нанесенный на активированный уголь и имеющий состав  $Fe(H_2PO_4)_3$ , был активен (в слое 10 мм) в реакции при  $50$ — $60^\circ$  и 10—30 атм<sup>66</sup>. Реакция протекала на 5—7% с образованием димера. Этот катализатор оказался неустойчивым из-за гидролиза соли и вымывания фосфорной кислоты. Более устойчивый катализатор состава



$\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  содержал избыток фосфорной кислоты и давал при 55—60° выход димера до 80% от общего выхода полимеризата. Повышение температуры процесса до 105—110° приводило к преимущественному образованию тримеров изобутилена. Содержание влаги в исходном изобутилене, с одной стороны, способствовало увеличению скорости полимеризации особенно при 100—105°, но, с другой, снижало содержание димерной фракции в полимеризате и приводило к быстрому снижению активности катализатора. Катализатор состава  $\text{FeH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  имел несколько меньшую активность, чем предыдущий, и давал до 66% димеров.

**Фтористый водород.** Полимеризация изобутилена в присутствии фтористого водорода осуществляется<sup>67–69</sup> при обычных или повышенных температурах под небольшим давлением. Однако, наряду с полимеризацией, особенно в области повышенных температур, в значительной степени протекают побочные реакции фторирования и деструкции получающихся полимеров.

**Фторфосфорные кислоты.** Топчиев и Андронов<sup>70</sup> показали, что моно- и дифторфосфорные кислоты, а также их молекулярные соединения с  $\text{BF}_3$  могут служить активными катализаторами полимеризации изобутилена. В качестве носителей этих катализаторов применялись силикагель и активированный уголь. На степень полимеризации значительное влияние оказывали род носителя и продолжительность работы катализатора. Полимеризация протекала при 15—152° и атмосферном давлении. С повышением температуры снижалась глубина полимеризации и увеличивались выходы димерной и тримерной фракций. Повышение температуры благоприятствовало изомеризации: среди димеров наряду с 2,4,4-триметилпентеном-1 и -2 появлялись изомерные им октены, например, 2,3,4-триметилпентен-2. При применении в качестве носителя силикагеля получались значительно более легкие полимеры, чем в случае угля, но выход полимера был в первом случае значительно ниже. Однако катализаторы с углем в качестве носителя были более стойки. По каталитической активности катализаторы располагаются в следующий ряд:



**Диоксифторборная кислота.** Эта кислота применялась<sup>71</sup> в качестве катализатора сополимеризации изобутилена с пропиленом или с *n*-бутиленами при 0—40° и 3—8 атм. Получавшиеся полимеры гидрировались. Полученный таким образом продукт из изобутилена и пропилена содержал 67% гептанов, из которых 95% составлял 2,3-диметилпентан. Фракция  $\text{C}_8$  гидрированного сополимеризата изобутилена и бутена-1 получалась с выходом ~43% и содержала 34% диметилгексанов и 66% триметилпентанов. Та же фракция продукта сополимеризации изобутилена с бутеном-2 получалась с выходом 36% и целиком состояла из триметилпентанов.

**Сульфокислоты.** Сульфокислоты  $\text{C}_1$ — $\text{C}_4$  являются эффективными катализаторами при температурах выше 60°. При более низких температурах они реагируют с олефинами, давая устойчивые вторичные эфиры<sup>72</sup>. Полимеризацию можно проводить двумя способами: 1) через стадию образования эфира с последующим его нагреванием в интервале 60—120° в присутствии свободной кислоты; при этом наблюдается период индукции до 60 мин.; 2) пропуская олефин при атмосферном давлении в кислоту, нагретую до температуры, достаточной для протекания полимеризации без промежуточного образования сложных эфиров. Изобутилен легко полимеризуется уже при комнатной температуре, с преимущественным образованием тримера.

В качестве катализатора полимеризации изобутилена в патентной литературе описаны также трихлоруксусная и капроновая кислоты<sup>73</sup>.

Рассмотрение процесса полимеризации изобутилена в присутствии кислот, а также состава и строения получающихся полимеризатов дает возможность сделать следующие выводы<sup>10, 74</sup>.

В интервале температур от 0 до 300°, в котором обычно проводится полимеризация изобутилена в присутствии кислот, по мере повышения температуры растет скорость побочных реакций. Например, для  $H_3PO_4$  продукты полимеризации при 100° представляют собой истинные полимеры, в интервале от 100 до 300° в составе полимеризата появляются продукты деполимеризации, а при температурах выше 300° — предельные и циклические углеводороды.

Для серной кислоты температурный интервал, в котором протекает полимеризация с образованием только полимеров исходного олефина, значительно меньше, но точно его установить трудно, так как в этом случае помимо температуры на полимеризацию изобутилена большое влияние оказывает концентрация кислоты и давление, применяемые при реакции.

Фтористоводородная кислота в качестве катализатора наряду с полимеризацией изобутилена всегда вызывает образование продуктов различного молекулярного веса, не являющихся, однако, истинными полимерами изобутилена.

Механизм кислотной полимеризации олефинов обсужден ранее в работе с участием одного из авторов настоящей статьи при рассмотрении полимеризации этилена и пропилена<sup>75</sup>. Наибольшее внимание заслуживают представления о промежуточном образовании сложных эфиров<sup>61, 62</sup>, а также механизм, допускающий разрыв связи C—C или C—H с возникновением метильной группы и олефинового радикала или атома водорода и олефинового радикала, которые, присоединяясь по месту двойной связи молекулы олефина, иницируют полимеризацию<sup>76</sup>. В последнее время, однако, большое распространение получил механизм с участием карбониевых ионов, предложенный Уитмором<sup>77</sup> и рассмотренный выше. Этот механизм был детально разработан позднее многими авторами, причем принимается, что процесс полимеризации с участием карбоний-ионов имеет цепной характер<sup>10, 74, 78</sup>.

## 2. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ, КАТАЛИЗИРУЕМАЯ ГАЛОГЕНИДАМИ

*Галогениды металлов.* Направление полимеризации низших олефинов и в частности изобутилена в присутствии галогенидов металлов в значительной мере зависит от температуры реакции. В интервале 0—200° обычно образуются жидкие продукты, состоящие преимущественно из димера и тримера исходного олефина. При температурах от —80 до —160° протекает так называемая низкотемпературная полимеризация олефинов, имеющая большое практическое значение, так как она приводит к получению высокомолекулярных полимеров<sup>79</sup>. Этот процесс, идущий в присутствии галогенидов металлов, типа катализаторов Густавсона — Фриделя — Крафтса, обычно осуществляется в жидкой фазе в среде разбавителя либо инертного, либо дающего комплекс с катализатором. Количество катализатора обычно составляет ~0,1% от изобутилена. Низкотемпературная полимеризация изобутилена<sup>80, 81</sup> имеет цепной характер и протекает почти с взрывной скоростью. Можно получить с количественным выходом каучукоподобные твердые полимеры с молекулярным весом, превышающим 100 000.

Молекулярный вес образующегося полимера возрастает с понижением температуры реакции от —20 до —100°. Так, при полимеризации изобутилена при температуре, равной температуре его кипения, после значительного периода индукции образуется маслоподобный полимер, а при —80° без индукционного периода идет образование твердого полимера. Добавка к изобутилену других олефинов, например

*n*-бутиленов, приводит к уменьшению, а добавка диизобутилена или триизобутилена — к резкому снижению выхода и молекулярного веса полиизобутилена. Это показывает, что, хотя полимеризация должна протекать последовательно по стадиям, димер и тример не являются промежуточными продуктами при низкотемпературной полимеризации. Это подтверждается еще тем, что ди- и триизобутилены, склонные медленно полимеризоваться при комнатной температуре, давая масла, не полимеризуются в высокомолекулярные продукты при низких температурах. Помимо олефинов и диолефинов замедляющее действие на реакцию оказывают также спирты и простые эфиры, например, диэтиловый<sup>82</sup>.

*Галогениды бериллия.* Полимеризация изобутилена в присутствии  $\text{BeCl}_2$ <sup>83, 84</sup> при 200° и начальном давлении 27 атм протекает с 80%-ным выходом жидких углеводородов. Жидкие углеводороды состоят на 80% из бензиновых фракций, содержащих в основном диизобутилен, его изомеры, а также триизобутилен и его изомеры. В вышескипающих фракциях присутствовал тетрамер, а в легкокипящих найдены изопентан, изогексан и изогексен. Газообразные продукты реакции состояли из пропилена, бутиленов и не вступившего в реакцию изобутилена. При проведении реакции с  $\text{BeCl}_2$  в стеклянных трубках образовался полимеризат, более половины которого состояло из вязкого масла. Такое различие в протекании реакции указывает на добавочное каталитическое влияние материала стенок реактора.  $\text{BeF}_2$  в качестве катализатора полимеризации изобутилена оказался менее активным, чем  $\text{BeCl}_2$ .

*Хлористый цинк.* О склонности изобутилена к полимеризации под действием  $\text{ZnCl}_2$  при комнатной температуре известно давно. Согласно Кондакову<sup>85</sup>, при реакции изобутилена с хлористым цинком в запаянных ампулах образовывались твердый кристаллический продукт и жидкая смесь диизобутилена и третичнобутилхлорида, принятого за промежуточный продукт реакции. Полимеризация изобутилена при комнатной температуре протекала относительно медленно. При этом основными продуктами реакции являлись диизобутилен, октилхлорид и незначительные количества тримера. Скорость реакции заметно возрастала с повышением температуры и содержания хлористого цинка, причем получались ди-, три- и тетраизобутилены. Полученные полимеры оказались идентичны полимерам изобутилена, полученным в присутствии серной кислоты по Бутлерову. Еще до Кондакова было показано<sup>86, 87</sup>, что под действием  $\text{ZnCl}_2$  изобутиловый спирт превращается в смесь полиизобутиленов, преимущественно ди- и триизобутиленов. Добавка  $\text{HCl}$  ускоряет реакцию, сообщая ей почти взрывной характер. При этом идет сильное выделение газа, состоящего из изобутилена и изобутана. Превращение изобутилового спирта в полиизобутилены под действием  $\text{ZnCl}_2$  было исследовано Петровым, Анкус и Андреевым<sup>88</sup> как при атмосферном, так и под давлением при 300—330° и было показано, что применение давления позволяет удвоить выход диизобутилена при уменьшении расхода катализатора в 12 раз. Авторы также показали, что димерная фракция полимеризата содержала 2,2,4- и 2,2,3-триметилпентены. Изобутилен не полимеризовался над  $\text{ZnCl}_2$  в медной трубке при 600°<sup>89</sup>.

Хлористый цинк может быть применен<sup>90</sup> в качестве катализатора при совместной низкотемпературной полимеризации изобутилена с диолефинами с целью получения твердых полимеров.

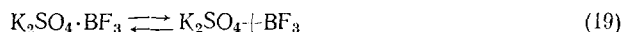
*Фтористый бор и его соединения.* О способности олефинов подвергаться полимеризации в присутствии  $\text{BF}_3$ , сообщили Бутлеров и Горяинов<sup>37</sup>. Подробное исследование процесса полимеризации изобутилена в присутствии  $\text{BF}_3$  и его соединений было проведено Топчиевым с сотрудниками. Изобутилен полимеризовался на 90—95% в жидкой или паровой фазе в присутствии 1—2% эфирата трехфтористого бора на твер-

дом носителе с образованием продукта, содержащего 20—26% димера, 65—75% тримера и весьма малых количеств высших полимеров<sup>91</sup>. Характер носителя (активированный уголь, пемза, силикагель, окись алюминия и медные стружки) и температура реакции в интервале 5—130° не влияли на выход полимеризата и на соотношение в нем димера к тримеру. Наиболее эффективно парофазная полимеризация изобутилена протекала при 5°, так как при этой температуре катализатор не уносился так сильно с носителя, как при более высоких температурах. Было установлено<sup>92</sup> строение димера и тримера, а также показано образование небольших количеств насыщенных углеводородов, которые могли получаться по реакции гидродегидрополимеризации. Эта реакция для изобутилена была подробно изучена в присутствии  $\text{BF}_3$ , нанесенного на платиновый и хромовый катализатор при разных температурах<sup>93</sup>. В качестве катализаторов применялись платина на активированном угле  $\text{Pt}+\text{C}$ ,  $\text{Pt}+\text{C}+\text{BF}_3$ ,  $\text{C}+\text{BF}_3$ ,  $\text{BF}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  при температурах 250—400°, т. е. при значительно более высоких, чем обычно используются для полимеризации олефинов в присутствии  $\text{BF}_3$ <sup>94</sup>. В присутствии всех этих катализаторов с повышением температуры снижалась степень полимеризации и молекулярный вес продуктов реакции, хотя конверсия олефина сохранялась довольно высокой. Сама платина на угле не вызывала полимеризации изобутилена; с катализатором  $\text{Pt}+\text{C}+\text{BF}_3$  превращение изобутилена составляло 90%, а с катализатором  $\text{C}+\text{BF}_3$  — 65%. При 400° протекали также реакции гидродегидрополимеризации и, частично, ароматизации.

Влияние носителя на каталитическое действие  $\text{BF}_3$  было изучено Паушкиным и Щербаковым<sup>95</sup>. Применялись активированный уголь и алюмосиликат с содержанием 15—20%  $\text{BF}_3$ . Характер полимеризации при комнатной температуре и при 100° и эффективность катализатора изменялись в зависимости от природы носителя, хотя сам по себе ни активированный уголь, ни алюмосиликат не вызывали полимеризации олефинов в этих условиях. Катализатор — активированный уголь +  $\text{BF}_3$  способствовал более глубокой полимеризации, чем алюмосиликат +  $\text{BF}_3$  или  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}\cdot\text{BF}_3$ , что объяснялось различием в механизме действия катализаторов, который для  $\text{BF}_3$  + алюмосиликат, вероятно, аналогичен механизму действия  $\text{BF}_3$  + фосфорная кислота, или вода и связан с образованием более сильных комплексных кислот.

Топчиев и Алявдина<sup>96, 97</sup> показали возможность применения для полимеризации изобутилена молекулярных соединений  $\text{BF}_3$  с  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . С повышением температуры реакции, а также с увеличением объемной скорости глубина полимеризации снижалась. Аналогичная закономерность наблюдалась при применении катализатора силикагель +  $\text{BF}_3$ . Однако при 150° часть  $\text{BF}_3$  удалялась с поверхности силикагеля. В димерной фракции полученного полимеризата кроме 2,4,4-триметилпентен-1 и -2 присутствовали также 3,4,4-триметилпентен-2 и 2,3,4-триметилпентены-1 и -2, что указывает на протекание и процессов изомеризации.

Считается, что молекулярные соединения  $\text{BF}_3$  с  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при повышенных температурах диссоциируют по уравнению:

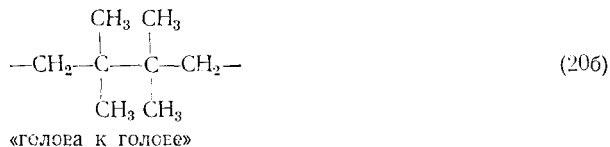
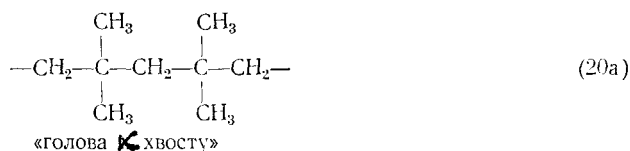


и выделяющийся  $\text{BF}_3$  вызывает полимеризацию изобутилена.

Эванс, Поляни и другие<sup>98</sup> пришли к выводу, что для быстрого протекания низкотемпературной полимеризации изобутилена в присутствии  $\text{BF}_3$  необходимо присутствие какого-то третьего компонента. При введении  $\text{BF}_3$  в неочищенный изобутилен полимеризация протекала очень быстро; с хорошо очищенным изобутиленом полимеризация практически не происходила. Было предположено, что этим третьим компонентом

может быть вода, что подтвердилось при проведении реакции в газовой фазе в глубоком вакууме<sup>99</sup>. В этом случае полимеризация протекала лишь с неочищенным, содержащим воду изобутиленом, когда его давление превышало определенную величину. Очищенный изобутилен быстро полимеризовался, если его предварительно смешивали с парами воды; достаточно было  $10^{-1}$  мм паров воды, чтобы начиналась реакция. Помимо воды эффективными активаторами оказались также третично-бутиловый спирт<sup>100, 101</sup> и уксусная кислота<sup>102</sup>. Действие активатора объяснялось тем, что он образует комплекс с  $\text{BF}_3$ , отдающий олефину протон, образуя тем самым ион карбония, который и инициирует полимеризацию. При внесении отдельно приготовленного комплекса  $\text{BF}_3$ —уксусная кислота в изобутилен происходила быстрая полимеризация, которая, как полагали авторы, протекала на поверхности кристаллов комплекса. Диэтиловый эфир также может служить в качестве активатора, но его эффективность значительно меньше, чем у третичнобутилового спирта и уксусной кислоты.

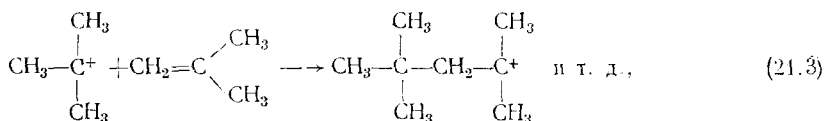
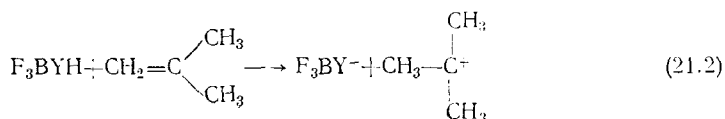
В результате низкотемпературной полимеризации изобутилена в присутствии  $\text{BF}_3$  получается продукт высокого молекулярного веса. Молекула полимера может иметь различную структуру в зависимости от направления присоединения каждой следующей молекулы изобутилена:



или смешанную структуру. Как химическими методами<sup>81</sup>, так и физическими (при помощи рентгенограмм<sup>103</sup>) было доказано, что реальная молекула полиизобутилена имеет структуру «голова к хвосту». Однако, по мнению авторов цитируемой работы, в этом случае пространственные затруднения, вызванные метильными группами, настолько значительны, что для построения модели молекулы необходимо повернуть следующие друг за другом изобутиленовые звенья таким образом, чтобы метильная группа одного звена поместилась между двумя метильными группами другого звена. В этом случае модель молекулы будет иметь спиральную конфигурацию. Если же модель молекулы полиизобутилена строить в соответствии со структурой (20б), то никаких пространственных затруднений не будет и молекула не окажется напряженной. Можно предположить, что для любого 1,1-дизамещенного этилена, в том числе и для изобутилена, теплота образования полимера типа (20а) должна быть меньше нормального значения, благодаря стерическим затруднениям. Расчеты теплоты образования гипотетической ненапряженной молекулы полиизобутилена типа «голова к хвосту» различными методами<sup>100, 103, 104</sup> дали величину 19,2—24 ккал/моль, что значительно больше действительной теплоты образования, которая равна 12,8 ккал/моль<sup>104</sup>. Это различие в теплотах образования гипотетической и реальной молекул полиизобутилена должно быть отнесено за счет преодоления стерических затруднений в реальной молекуле полиизобутилена.

Эванс и Поляни<sup>100</sup> приводят следующую схему низкотемпературной

полимеризации изобутилена в присутствии  $\text{BF}_3$ :



где  $\text{YH}$  — соединение с подвижным водородом.

Стадии (21.2) и (21.3) аналогичны стадиям ионного механизма, предложенного для обычной кислотной полимеризации олефинов<sup>77, 105</sup>.

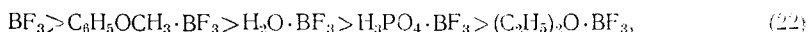
Сродство молекул олефинов к протону и иону карбония растет при переходе от этилена к изобутилену. Кроме того это сродство больше при присоединении протона к первому С-атому (метиленная группа), чем к третичному атому С, что соответствует правилу Марковникова. Авторы<sup>100</sup> отсюда делают вывод, что в реакции (21.2) будет участвовать всегда третичный ион карбония. В реакции продолжения цепи (21.3) ион карбония присоединяется таким образом, что конечная группа всегда третичная; тем самым образуется структура «голова к хвосту». Наряду с ионным механизмом для этой реакции авторы допускают возможность и радикального механизма. Однако Хоутман<sup>106</sup>, исследовав полимеризацию изобутилена под действием  $\text{BF}_3$  и  $\text{AlCl}_3$ , пришел к выводу, что присутствие влаги в качестве активатора не обязательно для этих катализаторов. Предложен механизм, согласно которому оба  $\pi$ -электрона олефина фиксируются катализатором на одном из двух атомов углерода, примакающих к двойной связи, в результате чего образуется диполь, который, присоединяя другие мономерные молекулы, дает продукт высокого молекулярного веса. Для низкомолекулярной полимеризации Хоутман допускает существование механизма, предложенного Эвансом и Поляни<sup>100, 104</sup>, но он считает, что неправильно отождествлять этот механизм с механизмом низкотемпературной полимеризации.

Дайтон и Сесерланд<sup>107</sup> считали, что механизм низкомолекулярной полимеризации изобутилена близок к механизму высокомолекулярной полимеризации. Ими было показано при помощи инфракрасных спектров, что в продуктах обеих реакций преобладают на концах группы  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  и  $-\text{CH}_2-(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$ . Авторы поддерживают механизм, предложенный ранее Эвансом и Поляни<sup>100</sup>.

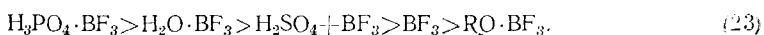
Позднее Эванс с сотрудниками<sup>80, 101, 108</sup> снова подтвердили, что для низко- и высокотемпературной полимеризации изобутилена под действием  $\text{BF}_3$  необходимо присутствие третьего компонента ( $\text{H}_2\text{O}$ , третичнобутиловый спирт, уксусная кислота и диэтиловый эфир).  $\text{BF}_3$  с этими веществами образует прочные комплексы, и реакция протекает на поверхности кристаллов таких комплексов, причем нет принципиального различия в механизме низко- и высокотемпературной полимеризации. Реакция может протекать как с участием ионов карбония, так и с участием радикалов. Ион карбония образуется присоединением протона комплекса катализатора к олефину, а не присоединением олефина к катализатору. Однако имеются также данные, указывающие на то, что механизмы низко- и высокотемпературной полимеризации изобутилена в присутствии  $\text{BF}_3$  не одинаковы. Так, многие вещества, как, например, хлористый водород, промотирующие высокотемпературную полимериза-

цию, как уже отмечалось выше, являются замедлителями для процесса низкотемпературной полимеризации<sup>80, 81</sup>.

Топчиев, Паушкин и Липатова<sup>89</sup> показали, что при низкотемпературной полимеризации изобутилена в присутствии различных соединений  $\text{BF}_3$  в отсутствие растворителя катализаторы располагаются по активности в следующий ряд:



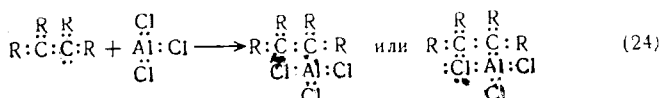
тогда как для высокотемпературной полимеризации порядок другой<sup>109</sup>:



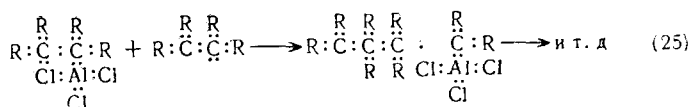
Такое расхождение приписывается различным механизмам ступенчатой и цепной полимеризации изобутилена.

**Хлористый алюминий.** Хлористый алюминий в качестве катализатора полимеризации олефинов (этилена) применялся еще Густавсоном<sup>110</sup>. Позднее<sup>111</sup> была исследована полимеризация изобутилена над  $\text{AlCl}_3$  при 100 и 150°. Был получен комплекс состава  $(\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8)_n$  и жидкий продукт полимеризации, содержащий помимо олефинов парафиновые и нефтяные углеводороды. Полимеризация изобутилена под действием  $\text{AlCl}_3$  происходила<sup>105</sup> очень бурно и начиналась сразу, как только газ приводился в соприкосновение с катализатором. Получались два слоя: верхний — бесцветное масло со средним молекулярным весом 200 и бромным числом 10—15; нижний — красное вязкое масло, представлявшее собой комплексное соединение с содержанием 11,5% алюминия. При дальнейшем взаимодействии этого комплекса с изобутиленом получалось дополнительное количество бесцветного масла, а содержание алюминия в комплексе снижалось до 8,75%. Если реакция комплекса с изобутиленом происходила при 140°, то конечный комплекс содержал уже 10,5% алюминия. При обработке комплекса водой получалось желтоватое масло с молекулярным весом ~270. Изобутилен, содержащий пары эфира, бурно реагировал с  $\text{AlCl}_3$  с образованием вязкого масла красного цвета с содержанием алюминия ~12%. Полимеризация изобутилена в присутствии комплекса  $\text{Al}_2\text{Cl}_6 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$  не протекала ни при комнатной температуре, ни при 140°, а с комплексом  $\text{Al}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$  происходила полимеризация изобутилена, причем состав комплекса изменялся пока он не становился совсем неактивным; при этом он содержал 10,48% Al и 2,63% N, что соответствует составу  $\text{Al}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8$ .

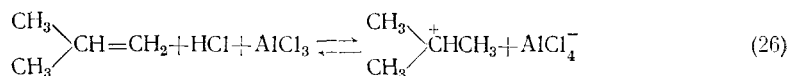
В галогенидах металлов типа хлористого алюминия металл имеет незаполненный октет электронов и может явиться акцептором последних. Обычно при образовании комплексных соединений хлористого алюминия, алюминий обладает координационным числом 4, причем он способен присоединять пару электронов от активного донора, например от молекулы олефина. Процесс полимеризации олефинов в присутствии  $\text{AlCl}_3$  может быть представлен следующей схемой<sup>105</sup>:



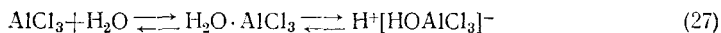
Полимерная цепь растет за счет последовательного присоединения молекул олефина к этому комплексу:



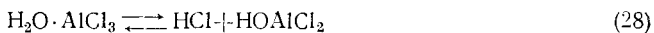
Однако имеется основание сомневаться в каталитической активности подобных комплексов в реакции полимеризации олефинов. Как было указано выше, фтористый бор приобретает активность при прибавлении активатора, содержащего в своей молекуле подвижный водород (вода, уксусная кислота и др.<sup>101, 112</sup>). Аналогично ведут себя в присутствии активаторов и другие галогениды металлов ( $\text{SnCl}_4$  и др.<sup>113</sup>). Поэтому рядом авторов<sup>98, 99, 112–116</sup> принимается, что только при взаимодействии галогенида металла с активатором в присутствии олефинов происходит полимеризация последних. Возможно, что активатор является источником протонов, которые, соединяясь с молекулой олефина, дают карбоний-ион. Карбоний-ион в присутствии хлористого алюминия и  $\text{HCl}$  может образоваться по реакции<sup>78</sup>:



В присутствии воды протон может быть отдан комплексом, образованным катализатором и активатором:



Этот комплекс разлагается с образованием  $\text{HCl}$ , который является источником протонов:



Для объяснения каталитического действия системы катализатора и активатора предложены и другие схемы, в которых инициирование процесса полимеризации предполагается за счет энергии, выделяемой при присоединении активатора к катализатору, либо включаются процессы гидро- и дегидрогалогенирования. Однако эти механизмы менее вероятны, чем механизмы с участием иона карбония<sup>114</sup>.

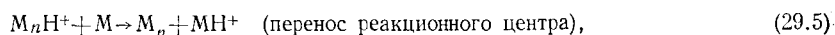
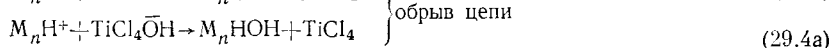
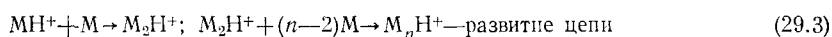
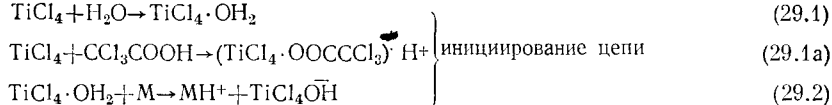
Низкотемпературная полимеризация изобутилена в присутствии  $\text{AlCl}_3$  проводилась<sup>117</sup> в растворе пентана при температурах от  $-78$  до  $16^\circ$ . Реакция начиналась мгновенно и протекала бурно с образованием очень вязких продуктов, молекулярный вес которых распределяется следующим образом. В продукте, полученном при температуре от  $-35^\circ$  до  $-40^\circ$ , было  $\sim 30\%$  полимеров с молекулярным весом  $280\text{--}616$  и  $50\%$  с молекулярным весом  $3100\text{--}4800$ , а в продукте, синтезированном при  $7\text{--}16^\circ$ ,  $\sim 60\%$  с молекулярным весом  $132\text{--}270$  и  $40\%$  со значением  $358\text{--}686$ .

Вайнштейн и Динцес<sup>118</sup> изучили действие  $\text{AlCl}_3$  на бутан-бутиленовую фракцию газов крекинга, содержащую  $15\text{--}30\%$  изобутилена, при температурах от  $-70^\circ$  до  $-10^\circ$ . Для предотвращения бурного протекания реакции в начальной стадии катализатор пассивировался дихлорэтиленом, четыреххлористым углеродом, гептаном или раствором самих полимеров в бутан-бутиленовой фракции. Комплекс хлористого алюминия разлагался при обработке продуктов реакции спиртом при  $-30^\circ$ . При реакции, протекавшей при температурах от  $-20$  до  $-30^\circ$ , получались полимеры, пригодные в качестве добавок к смазочным маслам. Скорость реакции возрастала с повышением концентрации  $\text{AlCl}_3$  от  $0,15$  до  $1\%$ , а затем оставалась постоянной. При  $-30^\circ$   $90\%$  изобутилена заполимеризовалось в течение одного часа. С повышением температуры реакции с  $-70$  до  $-10^\circ$  молекулярный вес полимеров равномерно уменьшался от  $12000$  до  $6000$ .

**Четыреххлористый титан.** В присутствии  $\text{TiCl}_4$  при  $-90^\circ$  полимеризация изобутилена в растворе гексана протекает медленно<sup>98, 115, 119</sup>. Введение в реакционную систему влажного (атмосферного) воздуха или



влажного азота резко повышает скорость реакции. Добавление небольших количеств воды, снега или льда к реакционной смеси реакции не инициировало. Следовательно, и в случае  $\text{TiCl}_4$  требуется обязательное присутствие активатора, вероятно воды, но только в виде паров. При этом, по-видимому, образуются кристаллы высокой степени дисперсности, которые реагируют с  $\text{TiCl}_4$ . Кроме воды низкотемпературную полимеризацию изобутилена могут ускорять небольшие количества концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или 20%-ного олеума<sup>119</sup>. Однако все эти активаторы не могут быть использованы для изучения кинетики реакции, так как все они образуют комплексы с  $\text{TiCl}_4$ , нерастворимые в гексане. Вещества, действующие как активаторы  $\text{BF}_3$  при жидкофазной полимеризации изобутилена при комнатной температуре (уксусная кислота, диэтиловый эфир), действуют с  $\text{TiCl}_4$  как ингибиторы. Однако сухая трихлоруксусная кислота<sup>119, 120</sup> оказалась эффективным активатором, образующим растворимый в гексане комплекс  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{CCl}_3\text{COOH}$ . В этом случае полимеризация протекает по первому порядку по отношению к  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ . С понижением температуры скорость реакции линейно росла; молекулярный вес полимера возрастал с повышением концентрации изобутилена и с повышением концентрации катализатора. Пикриновая кислота, константа диссоциации которой того же порядка, что и у трихлоруксусной, была неактивна как активатор, но не препятствовала полимеризации при добавлении трихлоруксусной кислоты. Механизм низкотемпературной полимеризации изобутилена в присутствии  $\text{TiCl}_4$  представлен следующей схемой:



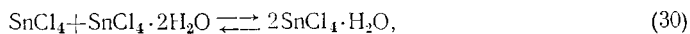
где М — молекула мономера. Эта схема типична и для других галогенидов металлов. Наиболее вероятной реакцией обрыва цепи следует считать реакцию (29.4), а не (29.4<sub>a</sub>), так как на одну молекулу присутствующей воды можно заподимеризовать до 2000 молекул изобутилена (в случае  $\text{BF}_3$ <sup>121</sup>).

**Четыреххлористый цирконий.** Исагулянц и Бонкой<sup>122</sup> исследовали в реакции полимеризации изобутилена четыреххлористый цирконий. При комнатной температуре в жидкой фазе в запаянных ампулах реакция протекала очень легко и независимо от количества катализатора приводила к образованию маслянистых полимеров. Однако увеличение количества катализатора от 0,2 до 2% вызывало возрастание молекулярного веса полимеров с 638 до 1336, а максимальная конверсия изобутилена достигала при концентрации катализатора 1%; при этом молекулярный вес полимера составлял 900. Содержание непредельных углеводородов в полимеризате в этом случае было равно 76—90%, но падало до 33% при увеличении концентрации катализатора до 27%, что объясняется протеканием реакции гидродегидрополимеризации. При температурах 100—200° и давлениях 10—70 атм. реакция протекала очень быстро с большим выделением тепла. Полная конверсия изобутилена была достигнута при минимальном расходе катализатора при 180°. В этих условиях получался полимеризат, содержащий почти исключительно непредельные углеводороды, кипящие в пределах 40—340°. Диизобутилен

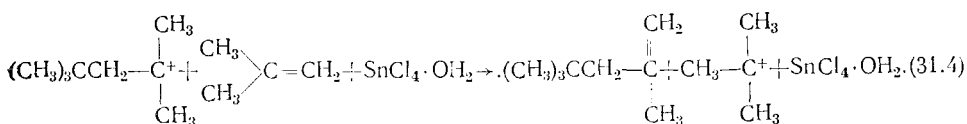
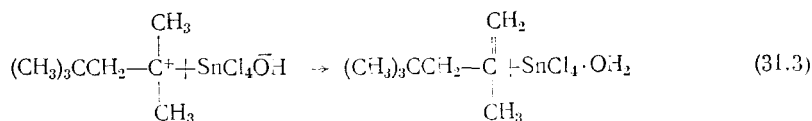
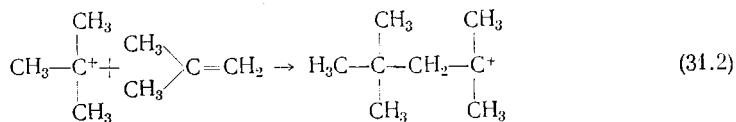
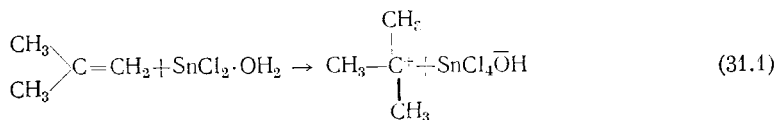
составлял основную массу катализатора (80—85%). С увеличением количества катализатора состав полимеризата изменялся в сторону увеличения выхода изомерных углеводородов. В димерной фракции полимеризата найдены главным образом 2,4,4-триметилпентен-1 с небольшой примесью 2,4,4-триметилпентена-2; 2,3,4-триметилпентена-1; 2,5-диметилгексена-2 и 2,5-диметилгексена-3. Полностью отсутствовали 2,2,4-триметилпентан; 2,5-диметилгексан и 2,3,4-триметилпентан. Одновременно с диизобутиленами образовывалось также небольшое количество тяжелых углеводородов.

Описана сополимеризация изобутилена с другими олефинами в присутствии катализатора  $ZnCl_4 + HCl$ <sup>123</sup>.

**Четыреххлористое олово.** Изучение низкотемпературной полимеризации изобутилена в присутствии  $SnCl_4$  показало<sup>124</sup>, что при  $-78,5^\circ$  в присутствии разбавителя ( $C_2H_5Cl$ ) даже очень тщательной очисткой невозможно освободить систему от следов воды. В этом случае полимеризация протекала с очень небольшой скоростью. Скорость полимеризации возрастала пропорционально количеству воды, добавляемой в систему вплоть до 0,5%-ной концентрации. Однако при этом снижался молекулярный вес полимера (с 57200 при содержании 0,056%  $H_2O$  до 51000 при 0,688%  $H_2O$ ). На скорость полимеризации изобутилена также оказывала большое влияние концентрация  $SnCl_4$  и температура реакции. При достижении концентрации  $SnCl_4$  1—2% скорость полимеризации становилась постоянной и не зависела от концентрации катализатора. Повышение температуры от  $-96,5$  до  $-63,5^\circ$  приводило к 25-кратному увеличению скорости реакции; средняя энергия активации составляла  $\sim 7$  ккал/моль. Ингибиторами процесса оказались этиловый и третично-бутиловый спирты, диэтиловый эфир и ацетон. Авторы<sup>124</sup> считали, что в отсутствие активатора  $SnCl_4$  не может являться катализатором полимеризации изобутилена при  $-78,5^\circ$ . Стадия иницирования реакции не включает простое образование комплекса  $SnCl_4$  с олефином. По-видимому, устанавливается равновесие



в результате которого образуется гидрат, способный иницировать процесс. Полимеризация изобутилена при низких температурах в растворе (хлористый этил) может быть представлена следующей схемой:



Следовательно, стадия инициирования реакции (31.1) включает передачу протона от молекулы гидрата к мономеру. Это можно представить себе следующим образом. Гидрат и мономер в начале реакции дают комплекс с разрыхленными связями. В растворителях с низкими диэлектрическими постоянными этот комплекс может существовать как ионная пара. Рост цепи может быть оборван реакцией с отрицательным ионом, образующимся в начальной стадии, по реакции (31.3), или передачей протона к мономеру, в результате чего образуется новый активный центр (31.4).

*Хлорное и бромное железо.* Полимеризация изобутилена и его сополимеризация с олефинами и диолефинами проводились в присутствии <sup>125</sup>, <sup>126</sup> FeCl<sub>3</sub> и ускорителей (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, капроновая и трихлоруксусная кислоты), а также в присутствии FeBr<sub>3</sub> <sup>125</sup>.

\* \* \*

Из данных, приведенных в настоящем разделе видно, что при низкомолекулярной полимеризации, протекающей при температурах выше 0°, получаются полимеризаты, аналогичные продуктам полимеризации под действием минеральных кислот. Получаются низкомолекулярные полимеры: димеры, тримеры и тетрамеры изобутилена. Реакция осложнена побочными процессами изомеризации, циклизации и гидродегидрополимеризации. Очевидно, полимеризация изобутилена в присутствии кислот и галогенидов металлов в интервале температур от 0 до 400° протекает по одному механизму. Низкотемпературная полимеризация изобутилена под действием галогенидов металлов, идущая при температурах ниже 0°, особенно от —70 до —120°, протекает очень бурно по цепному механизму с образованием полиизобутиленов. Скорость реакции зависит от активности катализатора. Сравнительное изучение активности этих катализаторов провели еще в 1941—1942 г. Фербразер и Сеймур; полученные ими результаты, сообщенные в работе Поляни с сотрудниками <sup>115</sup> мы приводим в табл. 1 и 2. Из этих данных видно, что молекулярный вес получающихся полимеров падает с уменьшением активности галогенидов

ТАБЛИЦА 1

*Каталитическая активность галогенидов металлов.  
Начальная температура 78°*

Галогенид	Содержание катализатора, %	Содержание изобутилена, %	Время реакции	Выход полимера, %	Молекулярный вес 10 <sup>-3</sup>
BF <sub>3</sub>	0,05	10	секунды	100	120—150
AlBr <sub>3</sub>	0,05	20	1—5 мин.	70—90	120—150
TiCl <sub>4</sub>	0,12—0,25	30	20—70 мин.	35—50	100—130
TiBr <sub>4</sub>	1,0—1,5	30—50	12—18 час.	30—50	70—90
BCl <sub>3</sub>	0,9—1,5	40—50	12—18 час.	0,5—1,5	30—50
BBr <sub>3</sub>	0,6—1,0	50	12—18 час.	0,5—1,5	20—30
SnCl <sub>4</sub>	1,5—2,5	50	17—50 час.	10—18	12—25

ТАБЛИЦА 2

*Нижний предел концентраций для полимеризации*

Катализатор		AlBr <sub>3</sub>	TiCl <sub>4</sub>	TiBr <sub>4</sub>	BCl <sub>3</sub>	SnCl <sub>4</sub>
Состав реакционной смеси в %	изобутилен	1,0	7,0	20	20	10
	катализатор	0,01	0,12	0,50	0,8	1,0

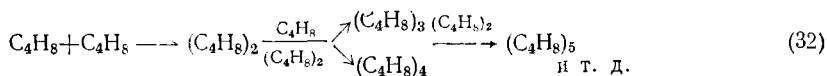
металлов, причем величина активности меняется симбатно кислотности галогенида. В присутствии  $\text{BF}_3$  реакция заканчивается в секунды с конверсией изобутилена, равной 100%, с  $\text{AlBr}_3$  — в минуты с конверсией 70—90%, с  $\text{TiCl}_4$  — в десятки часов с выходом 35—50% и, наконец, с  $\text{SnCl}_4$  — в течение дней с выходом 10—20%. Почти все галогениды металлов промотируются веществами, имеющими, как правило, подвижный атом водорода, такими как вода, третично-бутиловый спирт, серная, уксусная и трихлоруксусная кислоты и др.

### 3. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ ОКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

**Алюмосиликаты.** Полимеризующее действие алюмосиликатов на олефины было впервые установлено Гурвичем<sup>127</sup>. Им была отмечена полимеризация при комнатной температуре ненасыщенных углеводородов, содержащихся в нефтяных маслах, а также амила и пинена под влиянием слабопрокаленного естественного алюмосиликата — флоридина. Активность флоридина была максимальной при потере им 12—13% влаги, что достигалось нагреванием его примерно до 300°.

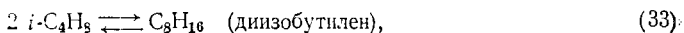
Лебедев и Филоненко<sup>128</sup> изучили реакцию полимеризации изобутилена при комнатной температуре в присутствии флоридина состава 55,3%  $\text{SiO}_2$ , 21%  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ , 4,3%  $\text{MgO} + \text{CaO}$ , 1,9%  $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$  и 17,9%  $\text{H}_2\text{O}$ . При нагревании в воздухе при 275—325° флоридин терял 12—12,3% влаги и приобретал наивысшую активность. Полимеризацию изобутилена над флоридином наблюдал Ван-Винкль<sup>129</sup>.

Лебедев и Коблянский<sup>6</sup> производили активацию флоридина при ~300° в течение двух часов. Полимеризация изобутилена протекала при —80° более энергично, чем при комнатной температуре, и приводила к образованию продуктов с большим молекулярным весом; при 200° полимеризация протекала с трудом, а при 290° происходило частичное разложение изобутилена, а полимеризации не наблюдалось вовсе. Над флоридином при температурах выше комнатной шла также деполимеризация, которая с триизобутиленом происходила уже при 70°. Увеличение времени контакта в процессе полимеризации вызывало повышение выхода высших полимеров. Из газообразного изобутилена был получен продукт, содержащий 18% димера, 51% тримера и 31% высших полимеров от тетрамера до пентамера и выше. Получавшийся при полимеризации жидкого изобутилена над флоридином в запаянных трубках в течение 3—24 суток продукт содержал 4% димера, 25% тримера и 71% высших полимеров. Димер, который был идентичен диизобутилену Бутлерова, нацело полимеризовался в присутствии флоридина. Тример не полимеризовался в этих условиях, а пентамер полностью разлагался над флоридином при 200° на димер и тример. Авторы полагали, что полимеризация протекает ступенчато по схеме:



Ввиду инертности триизобутилена и высших полимеров в присутствии флоридина полимеризация происходит только с участием мономера и димера.

Исследование деполимеризации в присутствии флоридина триизобутилена<sup>130</sup> и высших полимеров изобутилена<sup>131, 132</sup> показало, что полимеризация изобутилена над этим катализатором является процессом обратимым. Согласно Добронравову и Фросту<sup>133</sup>, константа равновесия полимеризации изобутилена над флоридином:



в интервале температур 168—313° может быть выражена следующим полуэмпирическим уравнением:

$$\lg K' = \lg \frac{p_{C_4H_{10}}^2}{p_{C_8H_{18}}} = -\frac{2959}{T} + 6,049 \pm 0,067 \quad (34)$$

Полимеры разного молекулярного веса деполимеризовались<sup>130–132</sup> с различной легкостью. Самым устойчивым оказался диизобутилен; с повышением молекулярного веса полимера деполимеризация протекала с большой легкостью с образованием мономера и димера. Деполимеризация начиналась с заметной скоростью уже при 50° и легко протекала в интервале температур 50—250°. Одновременно наблюдались побочные процессы полимеризации мономера и димера, образовавшихся при реакции, а также, частично — диспропорционирование водорода с образованием более непредельных, чем олефины, и насыщенных углеводородов. Деполимеризация триизобутилена шла на 99% с образованием диизобутилена и изобутилена и на 0,5—1% с образованием углеводородов  $C_8H_{14}$  и изобутилена. При термической деполимеризации каучукоподобных полимеров изобутилена также образовались мономеры и полимеры от димера до пентамера включительно. Одновременно происходило образование предельных углеводородов и углеводородов с числом атомов углерода в молекуле, некратным четырем. Условия полимеризации изобутилена над флоридином, особенно благоприятные для получения полимеров с большим молекулярным весом, подробно исследовали Лебедев и Боргман<sup>134</sup>. Такими условиями оказались использование флоридина с уменьшенной каталитической активностью, малая объемная скорость изобутилена и температура реакции, равная —75°. Средний молекулярный вес продуктов полимеризации доходил до 8000. Изобутилен также легко полимеризовался над синтетическим алюмосиликатным катализатором при 40°, давая полимеры, похожие на продукты полимеризации изобутилена над флоридином<sup>135</sup>. Получались ди-, три- и тетрамеры.

Слободиным<sup>136</sup> была показана возможность полимеризации изобутилена на ряде отбеливающих глин. Средний молекулярный вес полимера зависел от активности катализатора и был тем меньше, чем активнее катализатор. Силикагель был неактивен в этой реакции.

Детальное исследование полимеризации изобутилена над синтетическим алюмосиликатным катализатором Гайера было проведено Казанским и Розенгартом<sup>137–139</sup>. Полимеризация проводилась в широком интервале температур: от комнатной до 289°. С повышением температуры выход полимеризата падал; выход димера проходил через максимум при температуре ~200°, а затем резко падал; выход тримерной и высших фракций с повышением температуры падал весьма резко. Состав продуктов полимеризации с повышением температуры заметно менялся: увеличивалось содержание продуктов крекинга и изомеризации. В тех же условиях диизобутилен Бутлерова давал смесь димеров, тримеров и полимеров изобутилена, похожих на продукты полимеризации изобутилена над тем же катализатором. При 210° наблюдалась и деполимеризация диизобутилена в изобутилен. Изучение влияния добавок Th<sup>137, 140</sup> и Zr<sup>140</sup> к алюмосиликату на процесс полимеризации изобутилена показало, что такие тройные катализаторы являются высокоактивными в этой реакции. Полимеризация на этих катализаторах протекала при 165° и давлении 45 атм. Все катализаторы легко регенерировались воздухом при 400—500°, причем активность регенерированного катализатора была несколько выше активности свежеприготовленного. Кроме Th и Zr описаны в качестве добавок к алюмосиликатному катализатору Zp и Tl<sup>137</sup>, которые дезактивировали катализаторы, а также Co и

Ni<sup>141-143</sup>. Полимеризация изобутилена над  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—Ni}$  катализатором протекала<sup>141</sup> при 250—350° и давлении 4—10 атм.

Казанский и Розенгарт<sup>137</sup> нашли, что продукты полимеризации в присутствии синтетического алюмосиликата и «твердой» фосфорной кислоты близки по своему составу. Это дало им основание приписать полимеризующую активность алюмосиликатов их кислотным свойствам и принять ионный механизм полимеризации олефинов в присутствии алюмосиликатных катализаторов, что впоследствии было подтверждено другими исследователями<sup>144</sup>. Активность этих катализаторов, обязанная наличию протонов, исчезала при нейтрализации кислоты на поверхности при адсорбции основных соединений<sup>145-148</sup>. Принято<sup>147</sup>, что активным комплексом является  $(\text{HAlSiO}_4)_x$ .

*Прочие окисные катализаторы.* Рапопорт, Флид и Лис<sup>149</sup> провели в одну стадию полимеризацию изобутилена с последующей дегидроциклизацией продуктов полимеризации над катализатором  $\text{MoO}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$  при 300—450° и атмосферном давлении. В ксильной фракции продукта, полученного при 400°, содержалось до 60% пара- и метаксилолов, что составляло выход, равный 6 г/м<sup>3</sup> исходного газа. При 200° происходила полимеризация изобутилена в ди- и триизобутилены.

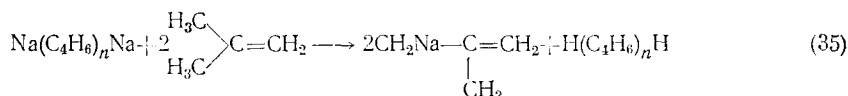
В присутствии 1—2%  $\text{BeO}$ <sup>83, 84</sup> изобутилен полимеризовался при 275° с выходом полимеризата 25%. В основном получались диизобутилен и в меньших количествах триизобутилен. Над активированным бокситом<sup>150-152</sup> полимеризация протекала легко при 120—175° как при атмосферном, так и при повышенном давлении. Над  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при 600° изобутилен не полимеризовался<sup>89</sup>. В присутствии  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{HCl}$  изобутилен подвергался<sup>153</sup> димеризации с выходом димера до 29,6% при начальной концентрации изобутилена 89,8%. Очистка исходного изобутилена от кислорода повысила выход димера до 45%; увеличение давления до 2,5 атм на выход димера практически не влияло.

Из результатов, полученных при исследовании полимеризации изобутилена в присутствии окисных катализаторов можно сделать следующие выводы. Полимеризация изобутилена над синтетическими и природными алюмосиликатами идет в широком интервале температур от —80 до 290°. Силикагель и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  оказались неактивными в реакции полимеризации изобутилена, тогда как в присутствии  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{HCl}$  происходила димеризация изобутилена.

#### 4. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Остромысленский<sup>154</sup> исследовал полимеризацию диеновых углеводородов в смеси с этиленовыми в присутствии металлического натрия (анионная полимеризация). Львовым<sup>155</sup> было показано, что при полимеризации дивинила в смеси с изобутиленом в присутствии 2% металлического натрия при 20—25° в атмосфере азота изобутилен частично вступал в реакцию. Количество образовавшихся полимеров всегда превышало взятое для полимеризации количество дивинила. С повышением концентрации изобутилена в смеси увеличивался относительный выход полимеров, который при 88%-ном содержании изобутилена в смеси составлял 120 об. % от взятого дивинила. Однако при этом наблюдалось увеличение содержания низкополимерных форм в составе продуктов полимеризации; при 88%-ной концентрации изобутилена в исходной смеси содержание низкополимерных форм составляло 30%. Среди них найден продукт присоединения изобутилена к дивинилу, а именно 2-метилгептадиен-1,5 и алифатические углеводороды  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}$ ,  $\text{C}_{16}\text{H}_{28}$ ,  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$ ,  $\text{C}_{24}\text{H}_{38}$ . Все эти углеводороды имели общую формулу  $(\text{C}_4\text{H}_6)_{n-1} \text{C}_4\text{H}_8$  и  $n$  двойных связей на молекулу. В образовании углеводородов участвовало  $n$  молекул дивинила и одна молекула изобутилена. Механизм полимери-

зации дивинилизобутиленовых смесей, по мнению автора<sup>155</sup>, может быть легко объяснен на основе цепной теории полимеризации, причем образование низкомолекулярных соединений связано с тем, что цепная реакция полимеризации дивинила обрывается изобутиленом при его взаимодействии с активными молекулами растущего полимера. Предложен<sup>156</sup> механизм обрыва цепи, основанный на предположении, что атомы водорода в изобутилене способны замещаться на металлический натрий при действии активных натрийорганических соединений, которые образуются из Na и диолефина:



Аналогичная закономерность наблюдалась<sup>157</sup> при сополимеризации изобутилена с изопреном под действием Na. При содержании металлического Na в смеси ~3% с ростом концентрации изобутилена до 90% общий выход полимеров возрастал до 117% от исходного изопрена и одновременно увеличивалось содержание низкополимерных форм, которые представляли собой продукты их совместной полимеризации. Были выделены углеводороды  $\text{C}_9\text{H}_{16}$  и  $\text{C}_{14}\text{H}_{24}$ , которые являлись продуктами присоединения молекулы изобутилена к 2—3 молекулам изопрена. Соплимеризация изобутилена с этиленом и пропиленом в присутствии металлического натрия наблюдалась<sup>158</sup> при 300° и под давлением 500—600 атм. Из низкомолекулярных продуктов сополимеризации изобутилена с этиленом выделен гексен, а с пропиленом — гептен.

#### 5. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Согласно Циглеру<sup>159</sup>, изобутилен полимеризовался под действием  $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , хотя и слабее, чем в присутствии  $\text{AlCl}_3$ , и не полимеризовался вовсе, в отличие от этилена, под влиянием  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  и  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ . Топчиев и Кренцель с сотрудниками<sup>160</sup> нашли, что полимеризация изобутилена с образованием жидких и каучукоподобных продуктов протекала в присутствии комплекса  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  с  $\text{TiCl}_4$ . Реакция проводилась в интервале температур от -25 до +75° в изооктане при молярном отношении триэтилалюминия к четыреххлористому титану, равном 1:2, и содержании в растворителе 1% по весу  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Выход полимеров доходил до 80% на пропущенный и 95% на прореагировавший изобутилен. Молекулярный вес полимеров повышался с понижением температуры реакции от 2000—3000 при +50° до 10 000 при -25°. На величину молекулярного веса также оказывала влияние длительность реакции и соотношение  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  к  $\text{TiCl}_4$ <sup>161</sup>.

#### 6. ГИДРОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОБУТИЛЕНА

Согласно Ипатьеву и Комаревскому<sup>162</sup>, изобутилен и амилен при 250—300° и начальном давлении водорода 80 атм в присутствии смешанного катализатора  $\text{Fe}-\text{MgCl}_2$  превращались соответственно в декал и октан. Эта реакция была названа авторами реакцией «гидрополимеризации». По их мнению, этот процесс состоит из двух реакций: димеризации олефина и гидрогенизации димера. Вместо Fe в состав катализатора мог входить NiO, а вместо  $\text{MgCl}_2-\text{ZnCl}_2$  и  $\text{AlCl}_3$ . Выход гидрополимеризата изобутилена в зависимости от состава катализатора составлял 50—90% от взятого изобутилена; гидрополимеризат в основном состоял из гидродимера и гидротримера изобутилена.

Эйдус и Нефедов<sup>163</sup> нашли, что добавка водорода к изобутилену существенно влияет на протекание процесса его полимеризации над ката-

лизатором Со — глина при 190° и атмосферном давлении. Уже небольшая примесь водорода в 0,2% вызывала значительное повышение выхода полимеров и увеличение глубины полимеризации. Повышение концентрации водорода до 50% приводило к дальнейшему росту выхода полимеров наряду с усилением побочных реакций гидрирования и гидрокрекинга. Такого влияния водорода на ход полимеризации не наблюдалось при полимеризации изобутилена на носителе — красной глине, которая была более активна в реакции, чем контакт Со — глина, и приводила к образованию димера и тримера изобутилена. Было установлено<sup>164</sup>, что в зависимости от содержания  $H_2$  в исходной газовой смеси реакция гидрополимеризации изобутилена над катализатором Со — глина протекала по-разному. В отсутствие водорода или же при его содержании, равном 0,2—0,3%, основными продуктами реакции являлись димеры и тримеры изобутилена и реакция протекала по ионному механизму. При концентрациях водорода 40—50% основными продуктами реакции являлись 2-метилзамещенные парафиновые и олефиновые углеводороды (2-метилбутан, 2-метилпентан, 2-метилгексан и т. д. и соответствующие олефины). В этом случае реакция протекала, по-видимому, с участием свободных радикалов, образующихся в присутствии восстановленного металлического кобальта.

### III. ПРИМЕНЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОБУТИЛЕНА В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Полимеризационные процессы с участием изобутилена имеют большое практическое значение.

Термическая полимеризация олефинов, содержащихся в газах крекинга и пиролиза нефтей, дает возможность производить жидкое моторное топливо. Процесс проводится под давлением 50 *атм* и при 480—540°; получающийся бензин имеет октановое число 75—80<sup>165</sup>.

Сернокислотная полимеризация бутилена-бутановой фракции осуществляется 60—70%-ной серной кислотой либо при температуре от —20 до +25°, что приводит к селективной димеризации изобутилена, либо при 75—110° с вовлечением в реакцию и *n*-бутиленов. Получающийся димер далее гидрируется в изооктан<sup>166—176</sup>. Серная кислота применяется и в качестве катализатора процессов сополимеризации изобутилена с другими олефинами: *n*-бутиленами<sup>177</sup> и изоамиленами<sup>178, 179</sup>. Смесь октенов и октанов получается полимеризацией изобутилена под действием  $SO_2$  при 400° и 182 *атм*<sup>180</sup>. Для получения низкомолекулярных полимеров изобутилена в качестве катализатора применяют безводный  $SO_3$ <sup>181</sup>.

Помимо серной кислоты для производства высокооктанового моторного топлива и технического изооктана из технических бутан-бутиленовых смесей в промышленности в качестве катализатора широко используется фосфорная кислота<sup>182</sup>. Она применяется в виде «твердой» кислоты (фосфорная кислота на носителе), жидкой кислоты или пиррофосфата меди. Полимеризация изобутилена одного или сополимеризация в смеси с другими олефинами над катализатором (фосфорная кислота на носителе) обычно проводится при 50—200° и под давлением 17—63 *атм*. В качестве носителя фосфорной кислоты использованы силикагель<sup>183</sup>, активированный уголь<sup>65</sup> и кизельгур<sup>184—186</sup>. Например, сополимеризация изобутилена с пропиленом над «твердой» фосфорной кислотой осуществлялась<sup>182, 187—189</sup> при 135° и давлении 35—42 *атм*, с *n*-бутиленами при 128—175°.

Из фосфатов в качестве катализаторов полимеризации применяют<sup>190—194</sup> фосфаты Zn (раствор в  $H_3PO_4$ <sup>190, 191</sup>) Ca, Cu, Cd (в  $H_3PO_4$ )<sup>192</sup>, Ce<sup>194</sup>. Реакция протекала при 120—285°, иногда под давлением до



98 атм. Например, в присутствии фосфата меди селективная полимеризация бутан-бутиленовых смесей проводится при 250° и давлении 60 атм<sup>195, 196</sup>. При неселективной полимеризации температура реакции 190—205°.

Можно получать изомерные октаны гидрополимеризацией изобутилена, проводимой при 250—300° и давлении 80 атм Н<sub>2</sub> в присутствии твердого катализатора: фосфорная кислота — закись никеля — железо. Изобутилен реагирует на 92—96%; жидкий полимеризат содержит 46—56% октановой фракции с октановым числом 83—84<sup>121</sup>.

Большое практическое значение имеет низкотемпературная полимеризация олефинов и в особенности изобутилена в присутствии галогенидов металлов, так как она позволяет производить высокомолекулярные полимеры, которые могут быть использованы как смазочные масла, добавки к ним, синтетические каучуки и пластические массы<sup>79</sup>. Этот процесс обычно осуществляется в жидкой фазе в среде разбавителя с количеством катализатора ~0,1% от исходного изобутилена. Изобутилен полимеризуется один или сополимеризуется в смеси с моноолефинами<sup>123, 125, 197—202</sup>, с диолефинами<sup>126, 200, 203—222</sup>, имеющими систему конъюгированных двойных связей, с циклоолефинами<sup>223—227</sup>, с алкилацетиленами<sup>209</sup>. В качестве разбавителя используются галоидалкилы<sup>125, 226—231</sup>, четыреххлористый углерод<sup>199, 232</sup>, эфиры алифатических кислот<sup>233, 234</sup>, кетоны<sup>123, 235, 236</sup>, простые эфиры<sup>226</sup>, эфиры азотистой кислоты<sup>236, 237, 238</sup>, углеводороды<sup>123, 125, 198, 199, 236—241</sup>, спирты<sup>213, 242, 243</sup>, сероуглерод<sup>231, 244</sup>, двуокись углерода<sup>209</sup>. Как ускорители процесса употребляются серная, азотная, трихлоруксусная кислоты, формальдегид, фенол, крезол; алифатические, циклоалифатические и ароматические спирты<sup>126</sup>, двуокись углерода, простые эфиры<sup>234</sup>, галоидводороды<sup>245</sup>. Иногда при полимеризации в реакционную смесь прибавляются в количествах до 1% каталитические яды, такие как сера, сероводород и органические сернистые соединения<sup>241, 246</sup>. Добавка галоидоводородов, безводных HF и HCl вызывает снижение молекулярного веса полимера, в то время как эти же соединения при обычной температуре способствуют полимеризации олефинов в присутствии галогенидов металлов, которая проводится часто в эмульсиях. Эмульсионная полимеризация имеет ряд преимуществ, к которым относится возможность более легкого управления процессом, устранение перегревов системы, получение однородного полимера и ряд других. Однако эмульсионная полимеризация олефинов, и в частности изобутилена, в водной среде имеет ограниченный температурный интервал, который может быть значительно расширен путем применения в качестве среды фторуглеродов, например перфторметаксилола и смеси (1:3) перфторметилнафталина с перфторметилциклогексаном<sup>247</sup>. Оба эти растворителя остаются жидкими при температурах от —95 до +80° и не смешиваются с изобутиленом или бутадиеном при температурах, ниже температуры кипения этих углеводородов, а также практически не реагируют с катализаторами полимеризации (AlCl<sub>3</sub> и BF<sub>3</sub>) при комнатной температуре или ниже. Полимеризация легко протекает при —70° в хорошо перемешиваемой эмульсионной системе при введении в нее мелкодисперсного или растворенного в перфторуглероде или этилхлориде катализатора. Изобутилен полимеризуется обычно с бутадиеном.

С увеличением содержания бутадиена в исходной смеси молекулярный вес продуктов полимеризации значительно снижается. При сополимеризации с изопреном, циклопентадиеном и 2,3-диметилбутадиеном-1,3 получают сополимеры невысокого молекулярного веса. Примером практического осуществления реакции низкотемпературной полимеризации изобутилена в промышленности является процесс получения опанола. Этот процесс проводят в присутствии BF<sub>3</sub> при температуре от —80 до —90° в среде разбавителя (обычно изобутана). В зависимости

от соотношения разбавителя (изобутана) к изобутилену получают либо вязкие масла, либо твердый пластический материал (оппанол, вистанекс). Разновидности процесса широко описаны в патентной литературе<sup>106-109, 197, 198, 232-234, 248-268</sup>.

С  $\text{AlCl}_3$  в качестве катализатора осуществлен промышленный процесс полимеризации изобутилена в присутствии 2% диолефина, в результате которого получается синтетический каучук (бутилкаучук)<sup>269-273</sup>. Процесс осуществляется при температуре от  $-90$  до  $-100^\circ$  с разбавителем (метилхлорид). Наряду с  $\text{AlCl}_3$ <sup>90, 123, 125, 126, 197-208, 221-230, 235, 242, 261-263, 274-285</sup> в качестве катализаторов полимеризации изобутилена и его сополимеризации с другими непредельными соединениями применяются  $\text{AlBr}_3$ <sup>125, 126, 209, 229, 281</sup>;  $\text{AlBrCl}_2$ ,  $\text{AlBr}_2\text{Cl}$  и их комплексы  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \cdot 3\text{AlCl}_3$ <sup>215</sup>;  $\text{AlOBr} \cdot 4\text{AlBr}_3$ <sup>200, 209, 229, 276</sup>;  $\text{AlBr}_2\text{J} \cdot \text{AlOJ}$ ,  $\text{AlBr}_3 \cdot \text{AlOBr}$ ,  $4\text{AlBr}_3 \cdot \text{AlOBr}$ ,  $6\text{AlBr}_3 \cdot \text{AlOBr}$ ,  $4\text{AlBr}_3 \cdot \text{TiO} \cdot \text{Cl}_2$ <sup>200, 286</sup>;  $\text{AlCl}_2\text{OH}$ <sup>229, 230</sup>,  $\text{AlBr}_2\text{OH}$ ,  $\text{AlBr}_2\text{Cl} \cdot \text{AlOCl}$ <sup>229</sup>,  $\text{AlBrCl}_2 \cdot \text{AlOBr}$ ,  $\text{AlBr}_3 \cdot \text{Br}_2\text{CS}_2$ <sup>278</sup>,  $\text{Al}_2\text{ClBr}_5$ <sup>240</sup>,  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OCH}_3$ <sup>235, 236</sup>,  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_3$ <sup>235</sup>,  $\text{AlBrCl}_2 \cdot \text{AlOBr}$ ,  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{AlBr}_3 \cdot \text{AlBr}_2\text{OH}$ <sup>229</sup>, а также  $\text{TiCl}_4$ <sup>98, 125, 126, 197, 229, 237, 254, 276</sup> и его комплексы  $\text{TiCl}_2(\text{COCH}_3)_2$ ,  $\text{TiCl}_3(\text{COCH}_3)$ <sup>287</sup>,  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{AlCl}_2\text{OH}$ ,  $\text{TiOCl}_2 \cdot \text{TiCl}_4$ <sup>229</sup> и  $\text{SnCl}_4$ <sup>123, 126</sup>.

Таким образом, приведенные в этом разделе данные показывают, что реакция полимеризации изобутилена, а также его сополимеризации с другими непредельными соединениями находит широкое применение в промышленности. Особое значение имеют процессы полимеризации изобутилена и бутан-бутиленовых смесей в присутствии серной и фосфорной кислот, в результате которых получается технический изооктен, гидрируемый далее в изооктан, и процессы низкотемпературной полимеризации изобутилена в присутствии катализаторов типа Густавсона — Фриделя — Крафта ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ) с целью получения высококачественных смазочных масел, синтетических каучуков и пластических масс.

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. Noyes, Mass. Inst. Tech. Quarterly, **1**, 278 (1888); цит. по<sup>4</sup>.
2. J. U. Nef, Ann., **318**, 210 (1901).
3. В. Н. Ипатьев, ЖРФХО, **43**, 1420 (1911); Бер., **44**, 2978 (1911).
4. C. D. Hurd, L. U. Spence, J. Am. Chem. Soc., **51**, 3561 (1929).
5. Е. Н. Галоян, ЖРФХО, **62**, 1385 (1930).
6. С. В. Лебедев, Г. Г. Коблянский, ЖРФХО, **61**, 2175 (1929); Бер., **63**, 103 (1930).
7. М. В. Краузе, М. С. Немцов, Е. А. Соскина, ДАН, **3**, 262 (1934).
8. J. B. McKinley, D. R. Stevens, W. E. Baldwin, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1455 (1945).
9. J. B. McKinley, D. R. Stevens, Ам. пат. 2415438 (1947); С. А., **41**, 3122 (1947).
10. Л. Шмерлинг, Катализ в органической химии, ИЛ, 1953.
11. А. Д. Стелухович, Ф. М. Митенков, ЖОХ, **23**, 200 (1953).
12. W. Mund, P. Huyskens, Bull. cl. sci. Acad. roy. Belgie, **36**, 610 (1950).
13. W. Mund, J. A. Herman, P. Huyskens, там же, **37**, 696 (1951).
14. W. Mund, C. Guidée, J. Vanderauwera, там же, **41**, 805 (1955).
15. C. J. Danby, C. N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc., **179**, 169 (1941).
16. Г. Эглофф, Р. Э. Шаад, Ч. Д. Лоури, Г. Г. Боллман, Б. Левинсон, Разложение и полимеризация углеводов, Изд. ОНТИхимтеорет., 1935, стр. 201.
17. Н. Я. Демьянов, Н. Д. Прянишников, ЖРФХО, **58**, 462 (1926).
18. Н. Д. Прянишников, Бер., **61**, 1358 (1928).
19. Y. Isomura, J. Fuel, Soc. Japan, **20**, 771 (1941).
20. M. Otto, M. Müller-Sunradi, Нем. пат. 705940 (1941); С. А., **36**, 2405 (1942).
21. Англ. пат. 589861 (1947); С. А., **42**, 222 (1948).
22. W. E. Hanford, Ам. пат. 2373561 (1945); С. А., **39**, 4524 (1945).
23. R. D. Cramer, Ам. пат. 2432287 (1947); С. А., **44**, 2012 (1950).
24. R. M. Joyce, J. C. Sauer, Ам. пат. 2479367 (1949); С. А., **44**, 1754 (1950).
25. Англ. пат. 582890 (1946); С. А., **41**, 2276 (1946).
26. Англ. пат. 604580 (1948); С. А., **43**, 905 (1949).
27. Нем. пат. 738425 (1943); С. А., **38**, 4268 (1944).
28. С. С. J. Van Peski, Ам. пат. 2478066 (1949); С. А., **43**, 8666 (1949).
29. H. F. Park, R. M. Dickey, Англ. пат. 717577 (1954); РЖХим., **1956**, 11162.
30. Франц. пат. 833459 (1938); С. А., **33**, 3395 (1939).

31. H. Hopff, G. Steinbrunn, Ам. пат. 219316 (1939); С. А., **34**, 2102 (1940).
32. Нем. пат. 671378 (1939); С. А., **33**, 3496 (1939).
33. Англ. пат. 573086 (1945); С. А., **43**, 4897 (1949).
34. Ам. пат. 2379292 (1945); С. А., **39**, 4525 (1945).
35. R. H. Helle, Ам. пат. 2572931 (1951); С. А., **46**, 1299 (1952).
36. В. Горяинов, А. Бутлеров, ЖРФХО, **5**, 302 (1873), Сочинения т. 1, стр. 284, Изд. АН СССР, М., 1953.
37. А. Бутлеров, В. Горяинов, Бер., **4**, 561 (1873).
38. А. Бутлеров, ЖРФХО, **9**, 38 (1877); Апп., **189**, 46 (1877); Сочинения т. 1, стр. 321, Изд. АН СССР, М., 1953.
39. А. Бутлеров, ЖРФХО, **8**, 30 (1876); Сочинения т. 1, стр. 314, Изд. АН СССР, М., 1953.
40. А. Бутлеров, ЖРФХО, **11**, 197 (1879); Бер., **12**, 1482 (1879); Сочинения т. 1, стр. 353; Изд. АН СССР, М., 1953.
41. S. H. McAllister, Oil Gas. J., **36**, No. 26, 139, 142 (1937).
42. M. Katsuno, J. Soc. Chem. Ind. Japan, **45**, 280, 457, 523 (1942); С. А., **43**, 5176 (1949).
43. H. Ohtsuka, N. Tomita, H. Sato, Mem. Faculty Eng. Hokkaido Univ., **8**, Pt. 1, 23 (1950); С. А., **46**, 6075 (1952).
44. С. С. Наметкин, Л. Н. Абакумовская, ЖОХ, **6**, 1166 (1936).
45. А. Бутлеров, ЖРФХО, **14**, 199 (1882), Сочинения т. 1, стр. 405, Изд. АН СССР, М., 1953.
46. А. Эльтеков, Диссертация, Харьков, 1884, стр. 11.
47. Е. Е. Вагнер, Бер., **21**, 1230 (1888).
48. Е. Е. Вагнер, Диссертация, «К реакции окисления непредельных соединений», цит. по<sup>67</sup>.
49. Н. А. Прилежаев, ЖРФХО, **39**, 769 (1907).
50. R. J. McCubbin, H. A. Adkins, J. Am. Chem. Soc., **52**, 2547 (1930).
51. F. C. Whitmore, S. W. Wrenn, там же, **53**, 3136 (1931).
52. C. O. Tongberg, J. D. Pickens, M. R. Fenske, F. C. Whitmore, там же, **54**, 3706 (1932).
53. F. C. Whitmore, J. M. Church, там же, **54**, 3710 (1932).
54. R. J. McCubbin, там же, **53**, 356 (1931).
55. J. B. Conant, G. W. Wheland, там же, **55**, 2499 (1933).
56. F. C. Whitmore, K. C. Laughlin, там же, **56**, 1128 (1934).
57. F. C. Whitmore, C. D. Wilson, там же, **56**, 1397 (1934).
58. P. D. Bartlett, G. L. Fraser, R. B. Woodward, там же, **63**, 495 (1941).
59. F. C. Whitmore, C. D. Wilson, J. V. Capinjala, C. O. Tongberg, G. H. Fleming, R. V. McGrew, J. N. Cosby, там же, **63**, 2035 (1941).
60. E. Desparment, Bull. Soc. Chim. (5), **3**, 2047 (1936).
61. V. N. Ipatieff, B. B. Corson, Ind. Eng. Chem., **27**, 1069 (1935).
62. В. Н. Ипатьев, В. В. Corson, ЖОХ, **6**, 335 (1936).
63. H. Otuka, J. Fuel Soc. Japan, **20**, 620 (1941).
64. H. Singu, N. Mutuda, J. Soc. Chem. Ind. Japan, **43**, Suppl. bind., **446**, 447 (1940).
65. Р. Р. Галле, Б. Н. Парфанович, ЖПХ, **19**, 1107 (1946).
66. Р. Р. Галле, Б. Н. Парфанович, Р. Н. Розенберг, ЖПХ, **19**, 1251 (1946).
67. F. Hofmann, W. Stegemann, Нем. пат. 524891 (1928); С. А., **25**, 4281 (1931).
68. Англ. пат. 401297 (1933); С. А., **28**, 2367 (1934).
69. Англ. пат. 421118 (1934) С. А., **29**, 3353 (1935).
70. А. В. Толчиев, В. Н. Андронов, ДАН, **112**, 279 (1957).
71. J. W. Brooks, Ind. Eng. Chem., **41**, 1694 (1949).
72. W. A. Proell, C. E. Adams, там же, **41**, 2217 (1949).
73. Нем. пат. 738427 (1943); С. А., **38**, 4621 (1944).
74. G. E. Langlois, Ind. Eng. Chem., **45**, 1470 (1953).
75. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузыцкий, Усп. химии, **23**, 986 (1954).
76. W. J. Sparks, R. Rosen, P. K. Frolich, Trans. Faraday Soc., **35**, 1040, 1053 (1939).
77. F. C. Whitmore, Ind. Eng. Chem., **26**, 94 (1934).
78. L. Schmerling, там же, **45**, 1447 (1953).
79. R. M. Thomas, J. C. Zimmer, L. B. Turner, R. Rosen, P. K. Frolich, там же, **32**, 299 (1940).
80. А. В. Толчиев, Я. М. Паушкин, Т. Э. Липатова, ДАН, **76**, 415 (1951).
81. R. M. Thomas, W. J. Sparks, P. K. Frolich, M. Otto, M. Mueller-Cunradi, J. Am. Chem. Soc., **62**, 276 (1940).
82. C. Horrex, F. T. Perkins, Nature, **163**, 486 (1949).
83. H. Brederick, G. Lehmann, E. Fritsche, C. Schönfeld, Angew. Chemie, **52**, 445 (1939).
84. H. Brederick, G. Lehmann, C. Schönfeld, E. Fritsche, Ber., **72**, 1414 (1939).
85. И. Кондаков, ЖРФХО, **28**, 734 (1896).
86. H. Malbot, L. Gentil, C. r., **108**, 957 (1889).
87. H. Malbot, L. Gentil, Ann. chim. phys., **19**, 370 (1890).

88. А. Д. Петров, Л. И. Анцус, Д. М. Андреев, ЖОХ, 3, 253 (1933).
89. В. Н. Ипатьев, Бер., 36, 2008 (1903).
90. F. A. Howard, Ам. пат. 2479360 (1949); С. А., 44, 651 (1950).
91. А. В. Толпчиев, Б. М. Тумерман, Нефт. хоз., 24, 111, 454 (1946).
92. А. В. Толпчиев, Б. М. Тумерман, В. Н. Андронов, ДАН, 74, 81, 505 (1950).
93. Я. М. Паушкин, Г. И. Кислик, ДАН 90, 557 (1953).
94. А. В. Толпчиев, Я. М. Паушкин, Соединения фтористого бора как катализаторы в реакциях алкилирования, полимеризации и конденсации, М.-Л., Гостопиздат, 1949.
95. Я. М. Паушкин, Л. И. Шербакора, ДАН, 90, 795 (1953).
96. А. В. Толпчиев, Л. А. Алявдина, ДАН, 119, 511 (1958).
97. А. В. Толпчиев, Л. А. Алявдина, ДАН, 119, 720 (1958).
98. A. G. Evans, D. Holden, P. Plesch, M. Polanyi, H. A. Skinner, M. A. Weinberger, Nature, 157, 102 (1946).
99. A. G. Evans, G. M. Meadows, M. Polanyi, там же, 158, 94 (1946).
100. A. G. Evans, M. Polanyi, J. Chem. Soc., 1947, 252.
101. A. G. Evans, G. M. Meadows, J. Polymer. Sci., 4, 359 (1949).
102. A. G. Evans, G. M. Meadows, M. Polanyi, Nature, 160, 869 (1947).
103. C. S. Fuller, C. J. Frosch, N. R. Pape, J. Am. Chem. Soc., 62, 1905 (1940).
104. A. G. Evans, M. Polanyi, Nature, 152, 738 (1943).
105. W. H. Hunter, R. V. Yohe, J. Am. Chem. Soc., 55, 1248 (1933).
106. J. P. W. Houtman, J. Soc. Chem. Ind., 66, 102 (1947).
107. F. S. Dainton, G. B. V. M. Sutherland, J. Polymer. Sci., 4, 37 (1949).
108. A. G. Evans, J. Appl. Chem., 1, 240 (1951).
109. А. В. Толпчиев, Я. М. Паушкин, Усп. химии, 16, 664 (1947).
110. Г. Г. Густавсон, ЖРФХО, 16, 95 (1884); Bull. Soc. chim., (2), 16, 322, 325 (1880); J. prakt. chem., (2), 34, 162 (1886).
111. A. Szauna, Przem. Chem., 12, 637 (1928); С. А., 23, 1384 (1929).
112. A. G. Evans, G. M. Meadows, M. Polanyi, Trans. Faraday Soc., 48, 327 (1950).
113. R. G. W. Norrish, K. E. Russel, там же, 48, 91 (1952).
114. R. G. Heiligmann, J. Polymer Sci., 4, 183 (1949).
115. P. H. Plesch, M. Polanyi, H. Skinner, J. Chem. Soc., 1947, 257.
116. A. G. Evans, Nature, 156, 638 (1945).
117. H. J. Watermann, J. Over, A. J. Tulleners, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 53, 699, (1934).
118. С. М. Вайнштейн, А. И. Динцес, Нефт. хоз., 24, 6—7, 34 (1946).
119. P. H. Plesch, Nature, 160, 868 (1947).
120. P. H. Plesch, J. Chem. Soc., 1950, 543.
121. В. Н. Ипатьев, В. И. Комаревский, Ind. Eng. Chem., 29, 958 (1937).
122. В. И. Исагулянц, Бонкой Ион, ДАН, Арм. ССР, 22, 105 (1956).
123. G. C. Bailey, Ам. пат. 2403779 (1941); С., 1947, 1437.
124. R. G. W. Norrish, K. E. Russel, Nature, 160, 543 (1947).
125. A. W. Hersberger, Ам. пат. 2401933 (1946); С., 1947, 164.
126. M. Otto, Ам. пат. 2344213 (1944); С. А., 38, 3297 (1944).
127. Л. П. Гурвич, ЖРФХО, 47, 827 (1915); 48, 837 (1916). Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölbearbeitung, 1912, стр. 232; Ztschr. phys. Chem., 107, 235 (1923).
128. С. В. Лебедев, Е. П. Филоненко, ЖРФХО, 57, 127 (1925); Бер., 58, 163 (1925).
129. R. van Winkle, J. Am. pharmac. assoc., 17, 544 (1928); С., 1928, II, 1199.
130. С. В. Лебедев, И. А. Лившиц, ЖОХ, 4, 13 (1934).
131. С. В. Лебедев, Г. Г. Коблянский, ЖРФХО, 54, 223 (1922); 62, 1050 (1930).
132. Я. М. Слободин, Н. И. Матусевич, ЖОХ, 16, 2077 (1946).
133. Г. К. Добронравов, А. В. Фрост, ЖОХ, 6, 1796 (1936).
134. С. В. Лебедев, Ю. А. Боргман, ЖОХ, 15, 1595 (1935).
135. H. J. Waterman, J. J. Leenderitse, A. J. de Kok, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 53, 1151 (1934).
136. Я. М. Слободин, ЖПХ, 8, 35 (1935).
137. Б. А. Казанский, М. И. Розенгарт, ЖОХ, 13, 304 (1943).
138. Б. А. Казанский, М. И. Розенгарт, Изв. АН СССР, ОХН, 1941, 115.
139. Б. А. Казанский, М. И. Розенгарт, ЖОХ, 12, 246 (1942).
140. C. L. Thomas, Ind. Eng. Chem., 37, 543 (1945).
141. R. M. Kennedy, S. J. Hetzel, Ам. пат. 2452198 (1948); С. А., 43, 1218 (1949).
142. G. C. Bailey, J. A. Reid, Ам. пат. 2581228, 2606940 (1952); С. А., 46, 3184 (1952), 47, 5420 (1953).
143. J. P. Hogan, Ам. пат. 2642467 (1953), РЖХим., 1954, 24432.
144. N. Ohta, J. Chem. Soc. Jap. Ind. Chem. Sect., 51, 21 (1948).
145. B. S. Greensfelder, H. H. Voge, G. M. Good, Ind. Eng. Chem., 41, 2573 (1941).

146. G. A. Mills, E. R. Boedeker, A. G. Oblad, J. Am. Chem. Soc., **72**, 1554 (1950).
147. C. L. Thomas, Ind. Eng. Chem., **41**, 2564 (1949).
148. C. Walling, J. Am. Chem. Soc., **72**, 1164 (1950).
149. И. Б. Рапопорт, Р. М. Флид, К. Лис, ДАН, **116**, 244 (1957).
150. W. A. LaLande, H. Heinemann, Ам. пат. 2406081 (1946); С. А., **40**, 6804 (1946).
151. H. Heinemann, W. A. LaLande, Ам. пат. 2427907 (1947); С. А., **41**, 7815 (1947).
152. H. Heinemann, W. A. LaLande, W. S. W. McCarter, Ind. Eng. Chem., **40**, 1224 (1948).
153. G. Roberti, C. Minervini, Ricer. Sci., **13**, 548 (1942); С. А., **38**, 55 (1944).
154. И. Остромысленский, ЖРХО, **48**, 1075 (1916).
155. В. Н. Львов, ЖОХ, **7**, 928 (1937).
156. И. В. Рокитянский, М. Ю. Лекаx, Синт. кауч., **1936**, № 9, 6.
157. В. Н. Львов, Каучук и резина, **1940**, № 7, 16.
158. W. V. Freed, Ам. пат. 2466694 (1949); С. А., **43**, 5640 (1949).
159. K. Ziegler, Brennstoff-Chem., **33**, 193 (1952).
160. А. В. Толчиев, Б. А. Кренцель, Н. Ф. Богомолов, Ю. Я. Гольдфарб, ДАН, **111**, 121 (1956).
161. Ю. Я. Гольдфарб, В кн. VIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Рефераты докладов и сообщений № 6, секция химии и технологии полимеров. М. Изд. АН СССР, стр. 36.
162. V. N. Ipatieff, V. Komarevsky, J. Am. Chem. Soc., **59**, 720 (1937).
163. Я. Т. Эйдуc, Б. К. Нефедов, ДАН, **124**, 111 (1959).
164. Я. Т. Эйдуc, Б. К. Нефедов, ДАН, **127**, 1029 (1959).
165. M. B. Cook, H. R. Swanson, C. R. Wagner, Refiner, **14**, (11), 506 (1935); Oil Gas J., **34** (26), 57 (1935).
166. M. Müller-Supradl, F. Eggert, Ам. пат. 1889952 (1933); С. А., **27**, 1640 (1933).
167. D. R. Stevens, W. A. Gruse, Ам. пат. 2135117 (1939); С. А., **33**, 1066 (1939).
168. Ам. пат. 2172403 (1940); С. А., **34**, 199 (1940).
169. Ам. пат. 2258368 (1941); С. А., **36**, 640 (1942).
170. Ам. пат. 2259862 (1941); С. А., **36**, 498 (1942).
171. Нем. пат. 708370 (1941); С. А., **37**, 3206 (1943).
172. Франц. пат. 814360 (1937); С., **1937**, II, 3996.
173. Англ. пат. 489219 (1938); С. А., **33**, 370 (1939).
174. Англ. пат. 507439 (1939); С. А., **34**, 446 (1940).
175. С. М. Hull, Ам. пат. 2199132 (1940); С. А., **34**, 6439 (1940).
176. R. F. Marschner, Ам. пат. 2199133 (1940); С. А., **34**, 6440 (1940).
177. Ам. пат. 2396753 (1946); С. А., **40**, 3459 (1946).
178. Англ. пат. 322102 (1928); С. А., **24**, 2758 (1930).
179. Ам. пат. 2440286 (1948); С. А., **42**, 5267 (1948).
180. Ам. пат. 2616934 (1952); С. А., **47**, 2970 (1953).
181. M. T. Howerton, Ам. пат. 2670393 (1954); РЖХим., **1956**, 47747.
182. В. Н. Ипатьев, R. E. Schaad, Ind. Eng. Chem., **37**, 362 (1945).
183. Англ. пат. 477128 (1937); С. А., **32**, 3948 (1938).
184. С. Е. Hemminger, Ам. пат. 2354261 (1944); С. А., **38**, 6299 (1944).
185. Англ. пат. 710357 (1954); С. А., **49**, 603 (1955).
186. E. J. Cornowski, Ам. пат. 2626292 (1953); РЖХим., **1953**, 5514.
187. V. Ipatieff, R. E. Schaad, Ам. пат. 2270302 (1942); С. А., **36**, 3189 (1942).
188. Ам. пат. 2176354 (1939); С. А., **34**, 1102 (1940).
189. R. Pyzel, C. G. Gerhold, Ам. пат. 2268618 (1942); С. А., **36**, 2868 (1942).
190. E. Keunecke, W. Muench, Ам. пат. 2300123 (1942); С. А., **37**, 1721 (1943).
191. E. Keunecke, H. Grasshof, Ам. пат. 2271942 (1942); С. А., **36**, 3509 (1942).
192. L. C. Strang, Ам. пат. 2422991 (1947); С. А., **41**, 6042 (1947).
193. J. C. Morrell, Ам. пат. 2127001 (1937); С. А., **32**, 7928 (1938).
194. G. R. Bond, G. A. Mills, Ам. пат. 2527522 (1950); С. А., **45**, 342 (1951).
195. M. G. van Voorhis, Natl. Petrol. News, **32**, R-386 (1940).
196. J. H. Steffens, M. U. Zimmerman, M. J. Laituri, Chem. Eng. Prog., **45**, 269 (1949).
197. J. A. Anderson, Ам. пат. 2182512 (1939); С. А., **34**, 2104 (1940).
198. M. Otto, H. G. Schneider, Ам. пат. 2296399 (1942); С. А., **37**, 1211 (1943).
199. А. И. Динцес, С. М. Вайнштейн. Пат. СССР 66304 (1946); С. А., **41**, 2276 (1947).
200. D. W. Young, Ам. пат. 2481273 (1949); С. А., **44**, 2005 (1950).
201. Англ. пат. 581979 (1946); С. А., **41**, 1872 (1947).
202. A. C. Skooglund, Ам. пат. 2300069 (1942); С. А., **37**, 1808 (1943).
203. Англ. пат. 513521 (1939); С. А., **35**, 1903 (1941).
204. H. Hartvigson, Ам. пат. 2407494 (1941); С., **1947**, 924.
205. H. G. Schultze, Ам. пат. 2479418 (1949); С. А., **43**, 9530 (1949).
206. Ам. пат. 2469788 (1949); С. А., **43**, 6458 (1949).
207. L. B. Turner, Ам. пат. 2317868 (1943); С. А., **37**, 6159 (1943).
208. J. D. Calfee, R. M. Thomas, Ам. пат. 2433025 (1947); С. А., **42**, 3614 (1948).

209. Англ. пат. 593797 (1947); С. А., 42, 2138 (1948).
210. J. L. Ernst, R. M. Thomas, Ам. пат. 2682531 (1954); РЖХим., 1956, 52377.
211. W. J. Sparks, R. M. Thomas, Ам. пат. 2418912 (1941); С., 1947, 1338.
212. R. M. Thomas, D. C. Field, Ам. пат. 2408007 (1941); С., 1947, 1507.
213. R. M. Thomas, J. E. Lightbown, Ам. пат. 2276893 (1942); С. А., 36, 4518 (1942).
214. Англ. пат. 560980 (1944); С. А., 40, 4075 (1946).
215. Англ. пат. 582887 (1946); С. А., 41, 4964 (1947).
216. J. R. Brown, J. E. Lightbown, Ам. пат. 2403966 (1946); С. А., 40, 5956 (1946).
217. Англ. пат. 587475 (1947); С. А., 42, 2983 (1948).
218. J. S. Saylor, Ам. пат., 2494585 (1950); С. А., 44, 4285 (1950).
219. J. D. Calfee, R. M. Thomas, Ам. пат. 2534698 (1950); С. А., 45, 2716 (1951).
220. H. L. Wilson, S. B. Robinson, W. C. Smith, Франц. пат. 1073666 (1954); РЖХим., 1956, 55643.
221. Англ. пат. 523248 (1940); С. А., 35, 6025 (1941).
222. Ch. F. Van Berg, Ам. пат. 2523168 (1950); С. А., 45, 390 (1951).
223. Англ. пат. 502730 (1939); С. А., 33, 7546 (1939).
224. Ам. пат. 2377706 (1945); С. А., 40, 6884 (1946).
225. A. H. Gleason, W. J. Sparks, Ам. пат. 2368538 (1945); С. А., 39, 5559 (1945).
226. F. R. Leary, Ам. пат. 2730519 (1956); РЖХим., 1957, 55927.
227. Ам. пат. 2410605 (1946); С. А., 41, 1231 (1947).
228. W. W. Ford, F. D. Thiel, Ам. пат. 2455665 (1948); С. А., 43, 2034, (1949).
229. D. W. Young, W. H. Smuys, Ам. пат. 2504779 (1950); С. А., 44, 5583 (1950).
230. J. D. Calfee, C. A. Kraus, Ам. пат. 2644798 (1953); С. А., 47, 9059 (1953).
231. C. A. Kraus, J. D. Calfee, Ам. пат. 2440750 (1948); С. А., 42, 7330 (1948).
232. A. J. Morway, F. L. Miller, Ам. пат. 2243470 (1941); С. А., 35, 5602 (1941).
233. P. J. Gaynor, Ам. пат. 2204167 (1940); С. А., 34, 7598 (1940).
234. R. L. Holmes, Ам. пат. 2384916 (1945); С. А., 39, 5558 (1945).
235. H. Shalit, A. P. Lien, Ам. пат. 2697694 (1954); С. А., 49, 6589 (1955).
236. J. Linsk, Ам. пат. 2681903 (1955); С. А., 48, 10379 (1954).
237. D. W. Young, H. D. Hineline, Ам. пат. 2507133 (1950); С. А., 45, 2253 (1951).
238. R. M. Thomas, J. F. Nelson, Ам. пат. 2387543 (1945); С. А., 40, 1166 (1946).
239. D. R. Stevens, R. S. Bowman, Ам. пат. 2591384 (1952); С. А., 46, 5888 (1952).
240. N. M. Elmore, D. W. Young, Ам. пат. 2519034 (1950); С. А., 45, 3195 (1951).
241. Франц. пат. 803412 (1936); С. А., 31, 2716 (1937).
242. Нем. пат. 704038 (1941); С. А., 36, 1046 (1942).
243. Англ. пат. 543420 (1942); С. А., 36, 4518 (1942).
244. J. F. Nelson, A. B. Small, Ам. пат. 2406129 (1946); С. А., 40, 5297 (1946).
245. F. A. Palmer, Ам. пат. 2471890 (1949); С. А., 43, 5991 (1949).
246. Англ. пат. 467932 (1937); С. А., 31, 8549 (1937).
247. G. B. Bachman, H. B. Hass, E. J. Kahler, Ind. Eng. Chem., 41, 135 (1949).
248. Англ. пат. 401297 (1933); С. А., 28, 2367 (1934); Англ. пат. 421118 (1933); С. А., 1, 1708 (1936).
249. M. Mueller-Cunradi, M. Otto, Ам. пат. 2065474 (1936); С. А., 31, 1040 (1947).
250. F. A. Howard, Ам. пат. 2049062 (1936); С. А., 30, 6537 (1938).
251. Per. K. Frolich, Канд. пат. 369927 (1937); С. А., 32, 2337 (1938).
252. J. C. Zimmer, E. W. Carlson, Ам. пат. 2074039 (1937); С. А., 31, 3686 (1937).
253. Англ. пат. 432196 (1935); С. А., 30, 109 (1936).
254. M. Otto, M. Mueller-Cunradi, Ам. пат. 2130507 (1938); С. А., 32, 9096 (1938). Нем. пат. 641284 (1937); С. А., 31, 3178 (1937).
255. V. Voorhees, Ам. пат. 2418797 (1939); С. А., 1947, 1126.
256. V. Voorhees, Ам. пат. 2259671 (1942); С. А., 36, 932 (1942).
257. Ам. пат. 2270285 (1942); С. А., 36, 3370 (1942).
258. J. H. Bannon, H. N. Mims, Ам. пат. 2403964 (1942); С., 1947, 1711.
259. M. H. Arveson, Ам. пат. 2269421 (1942); С. А., 36, 2962 (1942).
260. D. W. Huebner, J. E. Fearey, Ам. пат. 2410605 (1943); С., 1947, 1324.
261. L. A. Bonnon, Ам. пат. 2317878 (1943); С. А., 37, 6449 (1943).
262. R. M. Thomas, W. J. Sparks, Ам. пат. 2322073 (1943); С. А., 37, 6773 (1943).
263. H. G. Schneider, L. A. Bonnon, Ам. пат. 2318719 (1943); С. А., 37, 6448 (1943).
264. M. D. Mann, L. B. Turner, Ам. пат. 2360632 (1944); С. А., 39, 4479 (1945).
265. R. F. Ruthruff, Ам. пат. 2379656 (1945); С. А., 39, 4524 (1945).
266. D. W. Huebner, J. E. Fearey, Ам. пат. 2391162 (1945); С. А., 40, 4356 (1946).
267. W. E. Elwell, R. L. Meier, Ам. пат. 2422645 (1948); С. А., 42, 5655 (1948).
268. D. V. Young, N. M. Elmore, Ам. пат. 2433287 (1948); С. А., 42, 8016 (1948).
269. W. J. Sparks, D. C. Field, Ам. пат. 2241488 (1941); С., 1942, 1, 2356.
270. W. J. Sparks, R. M. Thomas, Ам. пат. 2356128, 2356130 (1944); С. А., 39, 226 (1945).
271. R. M. Thomas, J. E. Lightbown, W. J. Sparks, P. K. Frolich, E. V. Murphree, Ind. Eng. Chem., 32, 1283 (1940).
272. J. P. Haworth, F. B. Baldwin, там же, 34, 130 (1942).

273. Англ. пат. 585434 (1947); С. А., 41, 4006 (1947).  
274. Англ. пат. 472553 (1936); С., 1938, I, 2297.  
275. P. J. Gaylor, Ам. пат. 2450547 (1948); С. А., 43, 3238 (1949).  
276. R. M. Thomas, D. W. Young, J. D. Calfee, Ам. пат. 2468523 (1949); С. А., 43, 5230 (1949).  
277. J. S. Saylor, Ам. пат. 2644809 (1953); С. А., 48, 396 (1954).  
278. H. G. Schneider, H. G. Goering, Ам. пат. 2657246 (1953); С. А., 48, 4253 (1954).  
279. L. M. Welch, H. L. Wilson, Канад. пат. 504510 (1954); РЖХим., 1956, 17555.  
280. Англ. пат. 523248 (1941); С. А., 35, 6025 (1941).  
281. Англ. пат. 600317 (1948); С. А., 42, 7103 (1948).  
282. Ch. I. Parrish, Ам. пат. 2568656 (1951); С. А., 46, 780 (1952).  
283. A. G. Garabrant, H. G. Goering, H. G. Schneider, Ам. пат. 2698320 (1954); С. А., 49, 5026 (1955).  
284. Франц. пат. 1023840 (1953); РЖХим., 1954, 40569.  
285. J. Linsk, Ам. пат. 2727022 (1955); РЖХим., 1956, 73135.  
286. D. W. Young, Ам. пат. 2542610 (1951); С. А., 45, 7134 (1951).  
287. D. W. Young, H. B. Kellogg, Ам. пат. 2446897 (1948); С. А., 42, 7574 (1948).

Институт органической  
химии им. Н. Д. Зелинского  
АН СССР