

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИОНООБМЕННОГО КАТАЛИЗА

Н. Г. Полянский

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Понятие о ионообменном катализе и его терминология	1046
2. Иониты как катализаторы реакций гидратации	1049
3. Иониты как катализаторы реакций гидролиза	1052
4. Иониты как катализаторы реакций этерификации	1055
5. Иониты как катализаторы реакций дегидратации	1058
6. Применение ионитов в качестве катализаторов реакций алкилирования	1059
7. Иониты как катализаторы реакций полимеризации	1063
8. Иониты как катализаторы реакций конденсации	1064
9. Иониты как катализаторы некоторых других реакций	1070

1. ПОНЯТИЕ О ИОНООБМЕННОМ КАТАЛИЗЕ И ЕГО ТЕРМИНОЛОГИЯ

Противоионы высокомолекулярных полиэлектролитов, подобно соответствующим ионам в гомогенных средах, катализируют многочисленные и разнообразные реакции органического синтеза.

Новая область применения ионитов, которую можно назвать ионообменным катализом, еще переживает период становления и накопления фактического материала. Однако результаты лабораторного изучения и промышленного применения ионитов как катализаторов уже теперь вызывают заслуженный интерес и дают основания для самой оптимистической оценки перспектив ионообменного катализа.

Каталитически активные противоионы находятся в ионите в сольватированном состоянии и в этом отношении напоминают так называемые свободные ионы в обычных растворах электролитов. Именно поэтому каталитические реакции под действием ионов в растворе и противоионов ионообменивающей смолы могут протекать по одному и тому же механизму. Такие случаи характеризуются совпадением кинетического порядка реакций гомогенного и ионообменного катализа. Однако скорость данной реакции существенно зависит от того, вводится ли определенное количество каталитически активных ионов в виде растворимого электролита или же в виде ионообменивателя.

По предложению Гескелла и Гемметта¹, отношение скорости реакции в гетерогенной системе к скорости реакции в гомогенной системе при эквивалентной концентрации катализирующего иона называется эффективностью ионита. Величина эффективности ионита q может быть равна, больше или меньше единицы и зависит как от свойств самого катализатора, так и от природы растворителя.

Рассмотрим сущность этого понятия на примере односторонней реакции первого порядка распада AB на A и B , в которой участвуют Q_{AB} молей исходного вещества.

Скорость такой реакции в гомогенной системе $-dQ_{AB}/dt = k_r \cdot Q_{AB}$, где k_r — константа скорости гомогенной реакции. Для соответствующей гетерогенной реакции, протекающей в присутствии ионита, имеем: $-dQ_{AB}/dt = k_{ret} Q_{AB}$. Тогда эффективность ионита равна $q = \frac{k_{ret}}{k_r}$ и представляет собой отношение констант скорости гетерогенной и гомогенной реакций.

Отношение эффективностей ионита для двух превращающихся веществ из одного и того же класса химических соединений удачно названо отношением специфичности². Если превращающиеся вещества, например эфиры, контактируются с катализатором одновременно, то величина $r = q_1/q_2$ является мерой избирательности превращения одного компонента по отношению к другому. Количественно r связана со стандартными свободными энергиями четырех переходных состояний: $RT \ln q_1/q_2 = (F_{R_1} - F_{H_1}) - (F_{R_2} - F_{H_2})$, причем индекс H относится к реакции в условиях гомогенного, индекс R — к той же реакции в условиях гетерогенного катализа.

Меняя условия проведения реакции, можно различно воздействовать на эффективность ионита по отношению к компонентам смеси и, изменив отношение специфичности, вызвать более полное превращение одного вещества по сравнению с другим.

Величина эффективности ионита зависит от следующих факторов: а) от свойств катализатора и реагирующих веществ, определяющих энергию активации реакции; б) от коэффициента распределения реагирующих веществ между раствором и катализатором; в) от природы растворителя, добавленного к реагирующему веществам. Эффективность ионита может быть меньше 1, если коэффициент распределения реагирующих веществ, между смолой и жидкой фазой меньше 1. Сюда относится и тот предельный случай, когда реагирующие вещества, вследствие большого размера их молекул, медленно диффундируют (или вовсе не диффундируют) внутрь зерна смолы, так что реакция в основном ограничивается границей раздела фаз.

Повышению эффективности ионита благоприятствует увеличение коэффициента распределения реагирующих веществ и такие изменения системы, которые обусловливают возрастание потерь энтропии образования активного комплекса между молекулами партнеров реакции и фиксирующим их катализатором.

Как показали Рис и Гемметт³, замена части ионов H^+ в ионите на катионы четвертичных аммониевых оснований ведет к возрастанию константы скорости гетерогенной реакции гидролиза эфиров, отнесенной к 1 эквиваленту ионов на 1 л раствора. По всей вероятности, введение в ионит родственных превращающемуся веществу подвижных ионов приводит к увеличению коэффициента распределения, а, следовательно, и к повышению эффективности ионита.

В некоторых случаях повышение эффективности ионита достигается введением органического растворителя, увеличивающего растворимость реагирующих веществ. Добавки этанола, например, значительно интенсифицируют гидролиз жиров в присутствии ионитовых смол⁴.

Добавки ацетона оказывают противоположное влияние на эффективность сульфофенолформальдегидного катионита как катализатора реакции омыления ацетатов. В водных и водно-ацетоновых растворах с содержанием ацетона <35% смола является более эффективным катализатором, чем эквивалентное количество HCl . При более высоком содержании ацетона соотношения констант скорости меняются и смола становится менее эффективным катализатором, чем HCl ⁵.

По данным других авторов^{6, 7}, эффективность ионита при гидролизе ряда эфиров в водных растворах больше 1 и возрастает с увеличением молекулярного веса гидролизующего вещества. Однако для тех же реакций, выполняемых в 70%-ном водно-ацетоновом растворе⁸, эффективность ионита меньше 1 и падает с возрастанием молекулярного веса гидролизующего вещества.

В рассмотренных случаях на скорость реакции влияет распределение растворителя между ионитом и жидкой фазой. Ионит, несомненно, обогащается веществом с большей диэлектрической проницаемостью, т. е. водой, а в жидкой фазе наблюдается концентрирование ацетона. Эфиры же концентрируются в обогащенной органическим растворителем

жидкой фазе в тем большей степени, чем длиннее их гидрофобный ради-
кал. Поэтому с увеличением молекулярного веса эфиров скорость ге-
терогенной реакции уменьшается.

Не подлежит сомнению, что скорость реакций ионообменного ката-
лиза зависит от соотношения размеров молекул реагирующих веществ
и «микропор» ионита. Не удивительно, поэтому, что скорость инверсии
сахарозы в присутствии сульфофенолформальдегидного катионита
меньше, чем в растворах HCl , а ее величина зависит от размера частиц
смолы⁹⁻¹¹. Эффективность сильносшитых катионитов как катализаторов
реакции гидролиза эфиров меньше 1 и уменьшается с возрастанием
длины молекул омыляющегося вещества. С уменьшением степени попе-
речной связанности «микропоры» ионита свободно пропускают молекулы
реагирующих веществ, так что в гетерогенных условиях процесс проте-
кает быстрее, чем в гомогенных¹². Эффективность слабосшитых иони-
тов по отношению к реакции взаимодействия между иодом и ацетоном
также больше единицы¹³. Наконец, скорость реакций ионообменного ка-
тиона зависит от концентрации катализитически активных противоионов
в единице объема катализатора.

Этот вопрос подробно рассматривается в связи со значением диф-
фузии для ионообменного катализа в работах Ноллера и Хессслер^{14, 15},
посвященных кинетике разложения водного раствора диазоуксусного
эфира до эфира гликолевой кислоты и элементарного азота. В качестве
катализатора реакции использованы 6 образцов сульфополистироль-
ного катионита, емкость которых по ионам H^+ модулировалась их ча-
стичным замещением на ионы Na^+ и составляла соответственно 0,03;
0,31; 0,51; 1,06; 1,61 и 3,45 мг-экв. Активность катализатора, естествен-
но, зависела от содержания ионов H^+ в катионите, так как ионы Na^+
не ускоряли реакцию.

В зависимости от активности катализатора возможны два предель-
ных механизма реакции: а) если катализатор мало активен и содержит
небольшое количество протонов в активных группах, в расчете на едини-
цу веса вещества, то реагирующие молекулы должны проделать большой
путь внутри твердой фазы, чтобы вступить в реакцию, тогда реакция
протекает медленнее диффузии и потому контролирует кинетику; б) если
единица веса смолы содержит много протонов, то реакция происходит
быстрее диффузии; благодаря этому «поры» катионита содержат
в основном продукты реакции, а концентрация реагирующих мо-
лекул уменьшается по направлению к внутренним слоям зерен. Вслед-
ствие относительно малой скорости диффузии (которая в этом случае
контролирует кинетику реакции) часть протонов катионита не проявляет
активности. Поэтому, несмотря на общее возрастание скорости реакции
с увеличением концентрации ионов H^+ в ионите, константа скорости,
отнесенная к 1 мг-экв катализитически активных ионов, должна умень-
шаться.

Экспериментальные данные действительно показывают, что при по-
стоянном количестве ионита (165 мг) константа скорости реакции раз-
ложения диазоуксусного эфира, отнесенная к 1 мг-экв, катализитически
активных ионов, возрастает с уменьшением их содержания в единице
веса катализатора. Однаковые же количества водородных ионов тем
сильнее ускоряют реакцию, чем меньше их содержание в 1 г ионита.

Общая активность сульфополистирольного катионита по отношению
к реакции разложения диазоуксусного эфира возрастает с увеличением
концентрации ионов H^+ в катализаторе, но линейная зависимость меж-
ду константой скорости и введенным в опыт количеством катионита не
выполняется.

Приведенные наблюдения подчеркивают большое влияние диффузии
на скорость реакций ионообменного катализа, который в этом отноше-
нии можно считать разновидностью гетерогенного катализа.

Экспериментально установленный факт возрастания энергии активации разложения диазоуксусного эфира¹⁵ с увеличением концентрации ионов H^+ в катализаторе вполне удовлетворяет принятой трактовке диффузии как одного из факторов, контролирующих кинетику реакции. Истинная энергия активации, исправленная на энергию активации диффузии, не зависит от количества катализатора и практически равна соответствующей величине при проведении реакции в гомогенных условиях. Здесь проявляется идентичность природы промежуточного соединения: независимо от фазового состояния катализатор (ионит или водорастворимая кислота) дает протон для образования с молекулой реагирующего вещества карбониевого иона.

Дальнейшее развитие работ по кинетике реакций ионообменного катализа имеет большое теоретическое значение.

Важной задачей ближайшего будущего является создание общей теории, учитывающей влияние различных факторов на скорость реакций, катализируемых ионитами. Такая теория откроет новые пути пла-номерного управления химическими процессами и создаст благоприятные условия для развития ионообменного катализа и расширения сфер его практического приложения. Уже в настоящее время иониты применяются для осуществления более чем 20 типов различных химических реакций.

Обширные возможности практического применения ионообменного катализа вызвали повсеместный интерес к этой новой области химической науки. Начиная с 1946 г. отмечается быстрый рост числа публикаций по ионообменному катализу, а с 1951 г. в журналах¹⁶⁻²³, сборниках по ионному обмену^{24, 25} и монографиях^{26, 27} появляются обзоры о применении ионитов как катализаторов реакций органического синтеза.

Настоящий обзор, не претендуя на исчерпывающую полноту, охватывает важнейшие работы по ионообменному катализу, опубликованные по октябрь 1961 г.

2. ИОНИТЫ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИЙ ГИДРАТАЦИИ

Одним из наиболее интересных и значительных примеров применения ионообменного катализа является, пожалуй, получение этиленгликоля путем гидратации окиси этилена.

Реакцию гидратации окиси этилена ускоряют все исследованные сульфо- и фосфорнокислые катиониты, а по некоторым данным²⁸ — и сильноосновные аниониты. Однако, согласно результатам более поздней работы²⁹, ни сильноосновной анионит АВ-16, ни среднеосновной анионит ЭДЭ-10 не являются эффективными катализаторами гидратации окиси этилена. Карбоксильный полимеризационный катионит, по данным обеих щитированных работ, не ускоряет реакцию, хотя в исследовании других авторов имеется указание на возможность гидратации окиси этилена на смоле Амберлит IRC-50³⁰. Правда, скорость реакции на карбоксильном катионите на целый порядок величин меньше, чем на сильноокислой смоле. Реакция гидратации осуществляется в колбе при перемешивании смеси окиси этилена с добавкой большого избытка воды и смолы³¹ или же в проточной установке^{28, 31} с ионитовой колонкой в качестве реактора.

Схема одного из вариантов проточной установки представлена на рис. 1.

В резервуар 2 вводят ~20 л дистиллированной воды и необходимое количество окиси этилена. В реактор 4, снабженный ситом (80 меш), помещают сульфокатионит типа Амберлит IR-120 и, поддавливая смесь реагирующих веществ азотом из баллона 1 (давление газа устанавливается регулятором В и отсчитывается по манометру А), пропускают ее через систему; скорость потока жидкости контролируют по ротамет-

ру 6, а температуру реактора — по термопаре. Катализат собирают в бутыль 8, которая находится на чашке весов 9.

На этой схеме проявляется одно из важнейших преимуществ ионообменного катализа — чрезвычайная простота аппаратурного оформления технологического процесса.

На этой же реакции выявляется и другое преимущество ионообменного катализа — большая селективность ионитов как катализаторов по сравнению с растворимыми кислотами. В то время как на ионитах гидратация окиси этилена протекает значительно быстрее побочных реакций образования ди- и триэтиленгликоля, в присутствии серной кис-

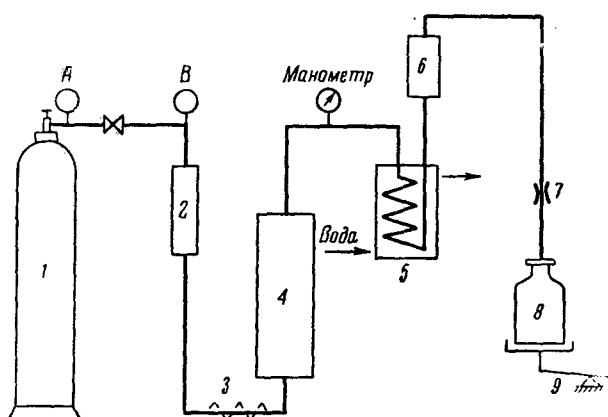


Рис. 1. Схема проточной лабораторной установки для гидратации окиси этилена

лоты эти превращения идут практически с одинаковой скоростью. В результате в условиях гомогенного катализа повышается выход побочных продуктов за счет потерь этиленгликоля²⁹.

Несомненное преимущество гидратации окиси этилена на ионитах — возможность непрерывного использования катализатора, простота его регенерации и легкость отделения катализата от катионита.

Единственный существенный недостаток описываемого метода гидратации — ограниченная термическая устойчивость ионита-катализатора. После 5—6 часов эксплуатации на установке непрерывного действия при 50° емкость катионита КУ-1 и даже КУ-2 падала на 70—80% с понижением содержания серы на 30—40%. По нашему мнению, эти потери могут быть уменьшены путем отвода громадной теплоты реакции гидратации окиси этилена введением специального охлаждения или увеличением избытка воды в реакционной смеси.

Нами разработан метод гидратации третичных амиленов, в котором для реакции используется вода, иммобилизованная катионитом при его предварительном набухании. Воду в качестве самостоятельной жидкой фазы в реактор не вводят³².

В простейшем случае наш метод сводится к контактированию третичных амиленов с гидратированной смолой КУ-2 при комнатной температуре, последующей декантации катализата и его разгонке на дистилляционном приборе с дефлэгматором³². В смысле простоты, экономичности и безопасности операций метод ионообменной гидратации выгодно отличается от других способов получения третичного амилового спирта, в частности от гриньяровского синтеза или гидролиза третичного амилхлорида³³.

В качестве катализатора гидратации третичных амиленов пригодны различные сульфокатиониты. Влияние природы ионита на величину кон-

ТАБЛИЦА 1

Влияние природы катионита на величину конверсии 2-метилбутена-2 при 50°

Марка смолы	Тип смолы	Емкость смолы по сульфогруппам, мг-экв/г		Коэф. влагоемкости	% конверсии амилена	
		гидратированной	безводной		за 1,5 часа	за 4 часа
СДВ (ВП)	Винилпиридин, привитый на смоле СДВ-3	0,57	0,68	0,41	3,6	—
КУ-2	Сульфированный сополимер стирола и ДВБ	2,22	4,89	1,23	8,3	14,8
КУ-4Г	Сульфофенолформальдегидная смола	1,11	2,69	1,77	8,8	18,7
КУ-1	То же	1,14	2,13	0,83	10,3	19,5
СДВ (ВС)	Винилсульфокислота, привитая на смоле СДВ-3	2,24	4,05	0,93	10,9	19,7
СБС	Сульфированный бутадиен-стирольный каучук	2,03	3,44	0,73	10,9	23,6

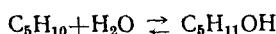
версии 2-метилбутена-2 в неравновесных условиях характеризуется данными табл. 1. Там же сопоставляются основные физико-химические свойства использованных смол.

Данные табл. 1 показывают, что катализическая активность смол определяется не только величиной их обменной емкости, но всей совокупностью свойств, зависящих от строения высокомолекулярного органического радикала. Наиболее высокую активность проявляет катионит типа СБС, полученный двухстадийным сульфированием каучука СКС-30. Катиониты, синтезированные методом привитой сополимеризации, не обнаруживают ни повышенной катализической активности, ни той высокой обменной емкости, о которой недавно сообщалось в работе³⁴. Катионит СДВ (ВП), отличающийся очень низкой обменной емкостью по сульфогруппам, является малоэффективным катализатором. То же можно сказать о фосфорнокислых катионитах типа КФ-1 или ВФ.

Величина равновесной конверсии третичных амиленов до изоамилового спирта, как и следовало ожидать, не зависит от природы катионита-катализатора, но уменьшается с понижением концентрации гидратируемых углеводородов в смесях с другими алкенами и алканами.

Понижение конверсии третичных амиленов в результате их разбавления инертными растворителями несовместимо с классическими законами равновесия.

В качестве рабочей гипотезы, объясняющей аномальное поведение системы, можно принять предположение об изменении степени ассоциации изоамилового спирта по мере его разбавления органическими растворителями. Если допустить, что с увеличением разбавления степень ассоциации третичного амилового спирта уменьшается, то равновесие реакции



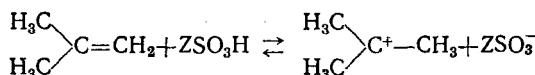
должно быть в тем большей степени смещено влево, чем меньше концентрация продукта гидратации третичных амиленов. С повышением концентрации степень ассоциации спирта увеличивается, и равновесие реакции смещается вправо.

Для смещения равновесия системы вправо можно использовать еще два пути, а именно: 1) увеличение концентрации воды в системе (или ее парциального давления в случае парофазной гидратации) и 2) удаление

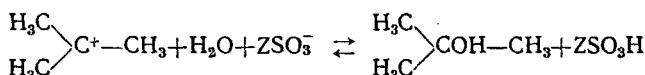
продукта реакции из сферы взаимодействия. Возможности использования первого пути при жидкофазной гидратации ограничены из-за малой взаимной растворимости в системе амилены — вода. Зато непрерывный отвод третичного амилового спирта при помощи избытка воды или другого растворителя, несмешивающегося с амиленами, может обеспечить значительное повышение конверсии.

Недавно опубликованные данные Одиозо с сотрудниками³⁵ действительно показывают, что в проточной системе при 93,3° и в присутствии избытка воды на Амберлите IR-120 достигается 9,8%-ная конверсия амиленов в составе промышленной пентан-амиленовой фракции. По нашему мнению, этот метод имеет большие перспективы практического применения для селективного извлечения третичных амиленов, дегидрированием которых можно просто и дешево синтезировать изопрен.

Гидратация амиленов и других олефинов протекает по протонному механизму и сопровождается образованием карбониевых ионов в качестве промежуточных продуктов. Так, присоединению элементов воды к изобутилену в присутствии сульфокатионита ZSO_3H предшествует реакция:



Образовавшийся при этом карбониевый ион интенсивно взаимодействует с водой, давая триметилкарбинол с выделением катализатора в первоначальном состоянии:



Эта реакция была недавно с успехом реализована на сульфокатионитах в работе Меняйло, Клименко, Верховской и Афанасьева³⁶ и получила промышленное применение как метод синтеза триметилкарбинола, дегидратация которого приводит к изобутилену высокой степени чистоты.

Попытка гидратации пропилена на слабокислом кационите КМГ не увенчалась успехом, а на фосфорнокислой смоле РФ реакция шла очень медленно³⁶. Сильнокислые кациониты оказались эффективными катализаторами гидратации пропилена³⁶. Однако в условиях проведения процесса (160°, 150 atm) смолы были недостаточно термостойкими и быстро теряли свою активность.

Подобно солям ртути, Hg -форма сульфокатионитов катализирует присоединение элементов воды по ацетиленовой связи. Методом ионообменного катализа на Hg -cationитах из ацетилена получен ацетальдегид³⁷, а из фенилацетилена — ацетофенон³⁸.

3. ИОНИТЫ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИЙ ГИДРОЛИЗА

Среди исследований этого направления большое место занимают работы по изучению инверсии сахарозы в присутствии ионитов. В одной из первых работ³⁹ получены интересные результаты исследования влияния природы катализатора и температуры на скорость реакции инверсии, которые сопоставлены в табл. 2.

Как показывают данные табл. 2, скорость реакции инверсии с повышением температуры резко возрастает. Более точное количественное изучение кинетики реакции, выполненное на сульфофернолформальдегидном⁴⁰ и сульфобензальдегидфернолформальдегидном кационите⁴¹, указывает на линейную зависимость между логарифмом константы

скорости и обратным значением абсолютной температуры. Увеличение количества катализатора — смолы Амберлит IR-120 — также приводит к возрастанию константы скорости реакции. По Бодамеру и Кунику³⁹ значения $k \cdot 10^4$ при 50° и количестве смолы 5, 28, 40 и 80 г на 1 г сахарозы составляют соответственно 4,8; 26,3; 34,4 и 71,6 мин^{-1} . Эти данные позволяют приписать самой химической реакции роль процесса, контролирующего кинетику инверсии сахарозы на катионитах.

ТАБЛИЦА 2

Влияние природы катализатора и температуры на константу скорости реакции инверсии сахарозы

Катализатор	Значение $k \cdot 10^4$ при различных температурах		
	25°	50°	75°
Амберлит IRC-50	0,0	0,0	0,0
Амберлит IR-120	0,7	26,3	117,0
0,001 N HCl	—	0,5	12,0
0,18 N HCl	18,0	790,0	—

ТАБЛИЦА 3

Влияние степени поперечной связанности смолы Амберлит IR-120 на величину константы скорости инверсии сахарозы

Дивинил-бензол в смоле, %	Константа скорости реакции $k \cdot 10^4$ при различных температурах		
	25°	50°	75°
1	7,6	199,2	—
10	0,7	26,3	117,0
20	—	0,7	23,2

Большое влияние на катализитическую активность катионита оказывает состояние связи подвижных водородных ионов в составе активных групп. В то время, как все сульфокатиониты с не слишком высокой степенью поперечной связанности являются эффективными катализаторами инверсии, карбоксильные смолы или вовсе не ускоряют реакцию^{39, 40} или же (в случае слабосшитых продуктов) сильно уступают по активности сильнокислым катионитам. Поэтому в промышленных установках для инверсии сахарозы рекомендуются сульфокатиониты⁴². Такие процессы как очистка сахарозы, в которых инверсия является вредной реакцией, рекомендуется осуществлять на карбоксильных катионитах¹⁹.

Поскольку большинство реакций ионообменного катализа развивается внутри зерна катализатора, на их скорость оказывает большое влияние строение пространственной сетки и прежде всего степень поперечной связанности смолы.

ТАБЛИЦА 4

Степень гидролиза некоторых углеводов и эфиров⁴⁴

Гидролизуемое вещество	Время, часы	Температура, °C	Степень гидролиза, %
Мальтоза	10	98	100
Гликоген	10	98	0
Этилацетат	10	65	100
Поливинилацетат	10	65	15,3
Метилгалактуронат	10	98	100
Полиметилгалактуронат	10	98	6,45

Данные табл. 3 свидетельствуют о существовании линейной зависимости между обратным логарифмом константы скорости реакции и степенью поперечной связанности катионита. На сильношитой смоле при 50° реакция идет очень медленно, а при комнатной температуре инверсия не идет вообще. Следовательно, уплотнение структуры смолы, вызванное повышением ее сшивки, затрудняет внутреннюю диффузию и в пределе может привести к локализации реакции на поверхности зерна ионита или даже ее полной остановке.

На примере гидролиза других углеводов или эфиров можно показать, что эффективность ионитовых катализаторов определяется зачастую соотношением размеров их «микропор» и превращающихся молекул^{43, 44}. Данные табл. 4 убедительно иллюстрируют это.

Как видно из табл. 4, ионообменный катализ открывает широкие возможности для селективного гидролиза отдельных компонентов смеси. Недаром некоторые авторы⁴³ сравнивают иониты по их способности селективно катализировать реакции с ферментами.

В случае необходимости может быть осуществлена активация ионита как катализатора реакции гидролиза углеводов с крупными молекулами⁴⁵. Это достигается, например, введением добавок кислоты, расщепляющей крупные молекулы на более мелкие, способные проникнуть в глубь зерна ионита. В подобных случаях суммарная каталитическая активность катионита и кислоты при их одновременном применении для гидролиза крахмала больше суммы активности обоих компонентов, взятых в отдельности.

В некоторых реакциях ионообменного катализа благоприятное влияние на кинетику оказывает специфическое взаимодействие между ионитом и реагирующим веществом. В частности, благодаря способности белков образовывать координационные связи с анионами смолы, Дауэкс-50 является более эффективным катализатором гидролиза, чем водорастворимые кислоты⁴⁶.

Сульфокатиониты с успехом применяют в качестве катализаторов гидролиза сложных эфиров. Каталитическая активность сульфофенолформальдегидного катионита Амберлит IR-100 в 11 раз выше, чем у карбоксильного катионита с вдвое большей емкостью⁶. Он превосходит по активности эквивалентное количество HCl в 1,8 раза при гидролизе метилацетата, в 2,3 раза при гидролизе этилацетата и в 20 раз при гидролизе бензилацетата. Столь высокую активность катионита можно объяснить положительной сорбцией гидролизующих молекул катализатором; с возрастанием молекулярного веса эфира сорбция увеличивается. Добавки больших количеств ацетона, как указывалось выше, уменьшают эффективность ионитов как катализаторов гидролиза эфиров¹.

ТАБЛИЦА 5

Гидролиз эфиров в 70%-ном ацетоне в присутствии 0,466 N HCl и Амберлита IR-120

Эфир	Температура опыта, °C	$k_H \cdot 10^6$ сек ⁻¹	$k_R \cdot 10^6$ сек ⁻¹	q	Ссылки на литературу
Метилацетат	25,0	54,5	27,20	0,500	1
Этилацетат	25,0	46,4	15,00	0,330	1
Этил- <i>n</i> -бутират	25,0	19,2	2,56	0,134	1
Этил- <i>n</i> -гексаноат	25,0	15,3	0,74	0,049	1
Метил- <i>n</i> -октаноат	25,0	16,8	0,95	0,056	8
Метилфенилацетат	25,0	21,6	2,13	0,098	8
Метил- α -нафтилацетат	37,5	15,5	1,27	0,082	8
Метилхлороацетат	25,0	38,0	11,00	0,29	8
Метилбензоат	45,0	0,61	0,13	0,22	8
Метилцикlopентанкарбоксилат	25,0	24,0	3,47	0,14	8

Наиболее обстоятельное изучение кинетики гидролиза ряда эфиров в 70%-ном ацетоне выполнили Гескелл, Бернгард и Гемметт^{1, 8}. Полученные ими значения констант скорости реакции гидролиза в присутствии водорастворимых кислот (k) и катионита Амберлит IR-120 (k) сопоставлены в табл. 5.

Как и следовало ожидать, скорость реакции гидролиза зависит не только от размеров, но и от строения молекул эфиров. Скорость гидролиза эфиров с неразветвленной цепью быстро убывает с увеличением числа углеродных атомов в молекуле. Наиболее резко с удлинением цепи эфира падает константа скорости реакции на ионитовом катализаторе, так как в этом случае возрастают затруднения внутренней диффузии. Поэтому в ряду метилацетат — этил-*n*-октаноат наблюдается неуклонное понижение эффективности ионита *q*. Повышение степени поперечной связанности Амберлита IR-120 вызывает дальнейшее уменьшение эффективности ионита, более резко проявляющееся при гидролизе этил-*n*-гексаноата, чем метилацетата. Изменяя степень поперечной связанности, можно планомерно воздействовать на отношение специфичности и тем повысить избирательность гидролиза одного из компонентов смеси эфиров.

Гидролиз эфиров можно осуществить на установках непрерывного типа, описанных в работах Андреаса⁴⁷ и Дирихса⁴⁸.

Гидролиз растворов этилацетата катализируют добавки слабоосновного или сильноосновного анионита, который связывает образующуюся уксусную кислоту и тем смещает равновесие реакции⁴⁹. По-видимому, по тому же механизму действует OH-форма Амберлита IRA-400, которая использована для осуществления гидролиза никотиннитрила в никотинамид⁵⁰.

4. ИОНИТЫ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИИ ЭТЕРИФИКАЦИИ

Реакции этерификации являются, пожалуй, одной из главнейших областей применения ионитов как катализаторов.

На этих реакциях проявляется еще одно важное преимущество ионитов, а именно возможность получения при их помощи соединений, которые не удается выделить в условиях гомогенного кислотного катализа. В этом отношении представляют интерес работы по этерификации полиоксикетокарбоновых кислот⁵¹ и по получениюmonoэфиров лауриновой кислоты диэтилентгликоля⁵²; методами гомогенного катализа растворимыми кислотами удается получить этиленгликодиацетат с небольшой примесью monoэфира. Наряду с monoэфирями, в присутствии сульфокатионата обычно получаются и диэфиры, причем количественные соотношения между продуктами реакции зависят от условий ее проведения. Так, взаимодействием эквимолярных количеств лауриновой кислоты и диэтилентгликоля в присутствии толуола monoэфир получен с выходом 24 %. При изменении отношения кислоты к гликолю до 1:4 и 1:6 выход monoэфира повышается соответственно до 67 и 86 %; в качестве катализатора применяется сульфополистирольная смола⁵².

При соотношении этиленгликоля и уксусной кислоты 1:2 и в присутствии 1 % от реакционной массы смолы КУ-2 получен полный эфир²⁹. Эффективность ионита в этом синтезе практически равна 1. Девятикратное применение одного и того же образца смолы не вело к уменьшению ее активности. После девятикратного использования активность образца смолы несколько падала, а после одиннадцатого цикла почти полностью терялась. По-видимому, здесь речь идет не о необратимых изменениях смолы типа термического десульфирования^{53, 54}, а о блокировке активных групп крупными молекулами продукта реакции, так как после шестидневного перерыва активность использованного образца почти полностью восстанавливается²⁹.

По данным Лосева и Тростянской⁵⁵, исследовавших реакцию получения бутилмасляного эфира, сульфофенолформальдегидный катионит МСФ и сульфированный сополимер стирола и бутадиена (смола СБС) в условиях этерификации необратимо уменьшают обменную емкость с

одновременной потерей катализитической активности. В табл. 5 показано изменение кислотности катализаторов (являющейся мерой обменной емкости) при их многократном использовании для синтеза бутилмасляного эфира. В результате потери активности катализатором длительность реакции (t) в последовательных циклах увеличивается.

ТАБЛИЦА 6

Изменение активности сульфокатионитов при их многократном использовании как катализаторов реакции этерификации

Марка смолы	Исходная кислотность смолы (a), мг KOH на 1 г смолы	I цикл		II цикл		III цикл		IV цикл	
		t	a	t	a	t	a	t	a
СБС	140	60	124	203	100	300	90	320	87
МСФ	174	37	101	44	77	71	64	—	—

Принимая во внимание деструкцию смол, авторы⁵⁵ не рекомендуют применять их в качестве катализаторов реакции этерификации при температурах выше 120°. Как показывают данные табл. 6, смола СБС пре-восходит катионит МСФ по термостойкости, но уступает ему по ката-литической активности. Фосфорнокислый катионит ФС еще менее активен, а карбоксильная смола КМ не является активным катализатором реак-ции этерификации.

Несмотря на недостаточную термостойкость, сульфофенолформаль-дегидные катиониты широко используются для получения метиловых и этиловых эфиров хлоруксусной, янтарной, винной, малеиновой и адипи-новой кислот⁵⁶, бутиловых эфиров карбоновых кислот⁵⁷ и диаллилфта-лата⁵⁸, являющегося важным сырьем для синтеза полиэфирных смол. Замена *p*-толуолсульфокислоты на катионит в синтезе диаллилфталата позволяет избежать осмоления продукта реакции и значительно упрощает его очистку, которая сводится к поглощению фталевой кислоты на анион-ните. Для повышения выхода эфира к реакционной смеси добавляют C₆H₆⁵⁸ или CCl₄⁵⁶ в качестве азеотропирующего средства.

Этерификация *n*-бутилового спирта олеиновой кислотой на сульфо-фенолформальдегидном катионите⁵⁹ характеризуется величиной кон-станты скорости, пропорциональной поверхности катализатора на еди-нице веса реагирующей смеси. Можно предположить, что благодаря большому размеру молекул олеиновой кислоты скорость этерификации контролируется внутренней диффузией. Интересной особенностью реак-ции является существование медленного начального индукционного пе-риода, по прошествии которого процесс идет по уравнению второго порядка.

Реакция этерификации бутанола бензойной кислотой на полимери-зационных катионитах Амберлит IR-120 или Дауэкс-50 также характе-ризуется индукционным периодом. Однако при использовании катиони-тов, предварительно обработанных водой или бутанолом, индукционный период не наблюдается⁶⁰.

При изучении кинетики этерификации уксусной кислоты бутанолом в парообразной фазе в присутствии полимеризационного катионита КУ-2 установлено, что константа скорости реакции с повышением температу-ры уменьшается. Этот неожиданный факт, не наблюдающийся при вы-полнении реакции в жидкой фазе⁶¹, правильно объясняется уменьшением сорбции реагирующих веществ смолой с повышением температуры.

В жидкой фазе реакция этерификации в присутствии ионитов зача-стую протекает с меньшей скоростью, чем в условиях гомогенного ката-лиза растворимыми кислотами. Так, после 3 часов взаимодействия

метанола с адипиновой кислотой в катализате при различных способах проведения реакции в статических условиях найдено следующее процентное содержание эфира: без катализатора 48,5%, с катионитом 82,5%, с H_2SO_4 91,9%. При этом в присутствии катионита равновесие реакции не успевает установиться и за 3 часа, а в сернокислой среде достигается в течение часа.

Для препаративного и промышленного получения эфиров реакцию этерификации предпочтительнее проводить не в статических условиях, а фильтрованием реакционной смеси через реактор колоночного типа.

На рис. 2 показана простейшая схема колонки для получения метилового эфира адипиновой кислоты⁶². Смесь спирта и кислоты подается в верхнюю часть колонки со смолой вофатит, обогреваемой паром. В нижнюю часть колонки вдувается пар метанола, ток которого облегчает удаление образовавшейся в результате реакции воды через верх колонки; благодаря смещению равновесия этерификации снизу отбирается чистый эфир. Для обеспечения непрерывного тока жидкости через колонку длиной 2 м и диаметром 5 см ее приходится заполнять катионитом (зерненность 8—15 мм), полученным склеиванием мелких зерен гелем вофатита Р⁴⁷. Из-за больших размеров зерен катионита реакция идет медленно и дает продукт с большим содержанием кислоты. Повышение выхода и чистоты целевого продукта достигается подключением колонки предварительной этерификации, которую заполняют мелкозернистым ионитом. Подогретая и частично прореагированная смесь проходит затем в верхнюю часть основной колонки, в которой оставшаяся кислота этерифицируется до конца.

В промышленной установке с месячной производительностью 50 т эфира в колонку предварительной этерификации загружают 200 л мелкозернистого, в основную колонку — 200 л крупнозернистого ионита.

Некоторые трудности эксплуатации установки обусловливаются недостаточной механической и термической устойчивостью катионита. После 2 месяцев работы колонки механические потери смолы достигают 10%. Выше 180° наблюдается термическое десульфирование катионита и отщепление формальдегида. По нашему мнению, в столь жестких условиях не следует пользоваться не только сульфофенолформальдегидными, но и сульфополистирольными катионитами.

В некоторых случаях, как, например, при синтезе дибутилфталата, наблюдается частичное растворение катионитов в реакционной массе⁶³; такие реакции приходится проводить в присутствии растворимых кислот как катализаторов.

В условиях, исключающих термическую или химическую деструкцию ионитов, их использование в качестве катализаторов в промышленных установках для этерификации^{47, 57, 64} значительно упростит технологию и удашевит стоимость продукции.

Этерификация карбоновых кислот, как и гидратация олефинов, проходит по протонному механизму, который можно представить схемой:

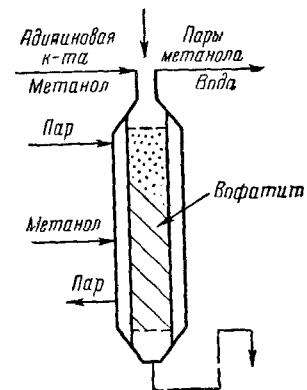
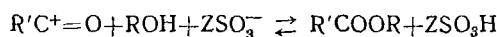
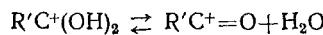
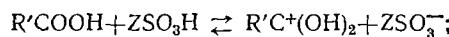


Рис. 2. Схема колонки для получения метилового эфира адипиновой кислоты

Помимо обычного случая взаимодействия карбоновых кислот со спиртами, для получения эфиров методами ионообменного катализа используются и другие реакции. Рассмотрим несколько примеров. На сильно-кислых катионитах возможна жидкофазная этерификация олефинов органическими кислотами¹⁸ с выходом целевого продукта порядка 50%. Эфиры диацетонового спирта удается получить путем взаимодействия спиртов с окисью мезитила⁶⁵ на ионитовой колонке с Н-формой смолы Дауэкс-50.

Интересные жидкофазные и парофазные способы предложены для получения этилцеллозольва взаимодействием этанола с окисью этилена на сульфокатионитах^{66, 67}. Благодаря использованию катионита КУ-1 в качестве катализатора достигается уменьшение расхода окиси этилена по сравнению с обычно применяемым способом получения эфира под давлением. Выход основного продукта в начале парофазного процесса достигает 95%, но к концу работы катализатора понижается до 80% из-за образования моноэтилового эфира диэтиленгликоля и сорбции этилцеллозольва смолой. Промывка катионита спиртом во время работы приводит к удалению сорбированного этилцеллозольва и увеличению его выхода.

Попытка проведения реакции при 140—150° на смоле КУ-2 (принятая для уменьшения сорбции этилцеллозольва), не увенчалась успехом, так как из-за местных перегревов катионит быстро обугливается с потерей активности⁶⁷.

В заключение укажем на возможность использования методов ионообменного катализа для получения эфиров путем переэтерификации^{15, 68, 69}.

В связи с развитием химии новых синтетических материалов интерес к реакциям переэтерификации непрерывно возрастает. Путем переэтерификации диметилтерефталата с этиленгликолем получают диэтилолтерефталат, полимер которого служит для изготовления одного из лучших видов синтетического волокна — лавсана. В промышленности переэтерификацию диметилтерефталата осуществляют в присутствии окиси лития при 180—200°, затрачивая на проведение реакции 3—8 часов. В присутствии катионообменывающей смолы КУ-2 процесс ведут при 140—160° и завершают за 40—105 минут с почти количественным выходом целевого продукта⁶⁸.

Переэтерификация метилметакрилата *n*-гептанолом, *n*-октанолом или 2-этилгексанолом⁶⁸ осуществляется при 130—140°; за 2—3 часа эфиры перечисленных спиртов образуются с выходом соответственно 88, 32 и 89%. Пониженный выход октилметакрилата, по-видимому, обусловливается большими размерами молекул обоих реагирующих веществ и возникающими по этой причине затруднениями внутренней диффузии.

Реакции переэтерификации легко осуществляются по непрерывной схеме. Одна из этих схем рекомендована для переэтерификации диметиладипата в дигидриладипат. Нужно, однако, отметить, что в жестких условиях проведения процесса (200—210°) продолжительность жизни катализатора будет небольшой.

5. ИОНИТЫ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИЙ ДЕГИДРАТАЦИИ

Еще в 1946 г. Сассман⁴ показал возможность дегидратации триметилкарбинола до изобутилена с применением сульфоугля Зеокарб Н в качестве катализатора.

Совсем недавно Розанцев, Клименко и Мышкин осуществили дегидратацию третичного амилового спирта³³, применив как катализатор смолу КУ-2 в водородной форме.

Маркевич совместно с автором и Потудиной⁷⁰ детально изучили кинетику дегидратации третичного амилового спирта на смоле КУ-2 и фосфорнокислом катионите КФ и установили, что продукт реакции представляет собой смесь третичных амиленов с преобладающим содержанием 2-метилбутена-2. Метод получения третичных амиленов при помощи ионообменывающих смол отличается от общепринятого способа сернокислотной дегидратации простотой, экономичностью и быстротой. Существенным преимуществом метода является также возможность многократного использования катализатора без его регенерации.

Одиозо с сотрудниками³⁵ воспользовались для селективной дегидратации третичного амилового спирта сульфополистирольным катионитом Амберлит IR-120. При нагревании смеси эквимолярных количеств третичного амилового спирта, пентанола-1 и пентанола-2 до 200° образуется смесь 18,3% 2-метилбутена-1, 80,3% 2-метилбутена-2, 0,4% пентена-1, 0,3% транс-пентена-2 и 0,6% цис-пентена-2. Этим способом даже из смеси амиловых спиртов могут быть получены достаточно чистые третичные амилены.

Этиленгликоль при нагревании в присутствии сульфополистирольной смолы до 150—170° дегидратирует до диоксана²⁵. По утверждению автора главы о ионообменном катализе²⁵, активность катализатора в непрерывном опыте, длившемся 40 часов, не изменилась. Учитывая ограниченную термостойкость смол сульфополистирольного типа, мы считаем это утверждение сомнительным и нуждающимся в дополнительной экспериментальной проверке.

Дегидратация другого двухатомного спирта — 1,4-бутандиола, выполненная в присутствии катионитов, ведет к образованию циклического эфира тетрагидрофурана⁷¹. Основным продуктом дегидратации первичных алифатических и ароматических спиртов являются эфиры; им сопутствуют небольшие примеси олефинов⁷². Выход эфиров достигает 80%.

При нагревании циклогексанола в присутствии сульфоферолформальдегидной смолы до 145—155° в течение 12 часов с выходом более 70% получен циклогексен. Циклогександиол-1,2 при 185° дегидратируется до смеси циклогександиена-1,3 и циклогексен-1-ола-1; аналогично дегидратируются другие циклические спирты⁷³.

Терпеновые спирты также дегидратируются на катионитах. По данным Матсумото⁷⁴ дистилляцией терпингидрата в присутствии сульфоферолформальдегидной смолы можно получить терпинеол. Автором совместно с Козловой показано, что третичный спирт линалоол в мягких условиях (75°) дегидратируется в присутствии водородной формы смолы в гидратированном состоянии. Первичный спирт гераниол в этих условиях не дегидратируется, но подвергается другим химическим изменениям, природа которых точно еще не установлена. Изучение поведения терпеновых спиртов на ионитах представляет несомненный интерес для химии природных соединений. Работа в этом направлении нуждается в дальнейшем продолжении и развитии.

6. ПРИМЕНЕНИЕ ИОНИТОВ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ

Алкилирование сводится к присоединению вещества парафинового или ароматического ряда к олефинам с образованием парафина или алкилированного ароматического соединения большего молекулярного веса.

Наиболее перспективны с точки зрения применения ионитов как катализаторов реакции алкилирования фенолов, широко используемые для получения исходных продуктов синтеза поверхностно-активных веществ, антиокислительных присадок, стимуляторов роста, гербицидов, синтетических душистых веществ и многих других ценных продуктов^{75—77}.

Согласно современным представлениям, реакции алкилирования протекают через образование карбониевого иона⁷⁵ и потому ускоряются различными кислыми катализаторами, в том числе и сильнокислыми сульфокатионитами.

Замена жидкых кислых катализаторов на твердые иониты — большой шаг вперед в технологии производства алкилфенолов. Благодаря

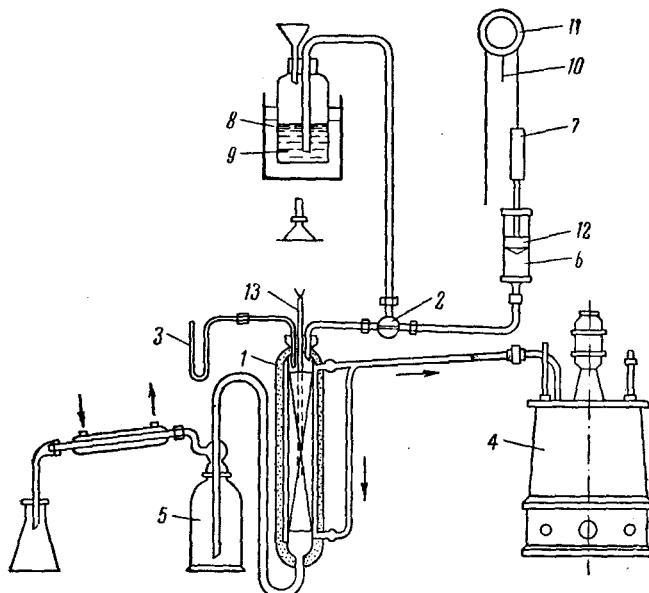


Рис. 3. Схема лабораторной установки для получения замещенных фенолов

1 — реактор, 2 — трехходовой кран, 3 — манометр, 4 — термостат, 5 — приемник, 6 — шприц, 7 — груз, 8 — ванна для обогрева, 9 — сырьевой сосуд, 10 — маятник, 11 — часовой механизм, 12 — поршень, 13 — термопара

применению ионитов отпала сама собой очень трудная проблема переработки вредных фенолсодержащих сточных вод, решена задача многократного использования катализатора и значительно понижено влияние побочных процессов.

Наиболее фундаментальные и разносторонние исследования по применению ионитов как катализаторов реакций алкилирования фенолов принадлежат школе Исагулянца^{68, 75, 78-85}.

Для алкилирования рекомендуется использовать безводные катиониты, которые обеспечивают большие выходы целевого продукта, чем влажные смолы. Обезвоживание осуществляют нагреванием кationита в вакууме при 60—90° до постоянного веса⁷⁹ или же кипячением в бензоле⁸². С точки зрения термостойкости сульфополистирольную смолу КУ-2 следует предпочесть сульфофенолформальдегидному кationиту КУ-1, довольно легко подвергающемуся термическому десульфированию.

По данным одной из работ Исагулянца⁷⁹, кationит КУ-2 обеспечивает более высокий выход продукта алкилирования и может быть использован повторно до 12 раз без заметного понижения катализитической активности при 134—135°. Вертлиб с сотрудниками⁸² использовали кationит КУ-2 в тех же условиях 29 раз, а затем регенерировали его кипячением с бензолом и последующей обработкой 95%-ной серной кислотой в течение часа. Однако статическая обменная емкость регенированной смолы (4,0 мг-экв/г) все же заметно уступала ее начальному значению (5,4 мг-экв/г). Можно предположить, что понижение емкости является результатом частичного термического десульфирования смолы

в сравнительно жестких температурных условиях реакции алкилирования. Алкилирование осуществляется в статических условиях^{79, 82} или в непрерывно действующих установках, основанных на колоночном принципе^{68, 79} или же на применении катионита в кипящем слое⁸⁵. Общий вид наиболее типичных установок изображен на рис. 3—5.

В качестве алкилирующих веществ используются свободные олефины (изобутилен^{68, 84}, дизобутилен^{68, 79, 86}, изоамилены⁶⁸, циклогексен⁶⁸, стирол⁶⁸, α -метилстирол⁶⁸, окталиин, нонен-1⁸⁶), промышленные смеси типа полимербензина^{79, 82} и спирты^{78, 79}.

При алкилировании фенола фракцией дизобутилена с интервалом выкипания 95—125° получается смесь замещенных фенолов с молекулярным весом 200—210. Процессы деструктивного алкилирования или деполимеризации дизобутилена и образования замещенных фенолов меньшего молекулярного веса, наблюдаемые в реакциях гомогенного катализа кислотными катализаторами, в случае катализа ионитаами не имеют места⁷⁹. Отсутствие побочных процессов, понижающих выход целевого продукта, свойственно многим другим реакциям ионообменного катализа и является его важным достоинством.

Наиболее характерные примеры использования ионитов как катализаторов реакций алкилирования сопоставлены в табл. 7.

В большинстве синтезов в качестве катализатора применяли безводные смолы, хотя присутствие влаги не мешало протеканию реакций⁸⁵.

Реакции проводят при 80—165°, крезолы реагируют с алкилирующими веществами в более мягких условиях чем фенол. Оптимальное количество катализатора в периодическом процессе алкилирования составляет 4—6,5% к весу смеси реагирующих веществ. При выполнении реакций в динамических условиях на выход целевого продукта влияет не только количество катализатора и температура, но и скорость подачи реагирующих веществ^{79, 85}. По данным одной из последних работ⁸⁵, при алкилировании фенола дизобутиленом в кипящем слое смолы КУ-2 смесь реагирующих веществ следует подавать со скоростью 3,5—4,4 мл на 1 г катализатора в час. Уменьшение скорости до 0,5 мл лишь незначительно повышает степень превращения фенола, а ее повышение до 5 мл на 1 г катализатора в час затрудняет сепарацию алкилата от катионита.

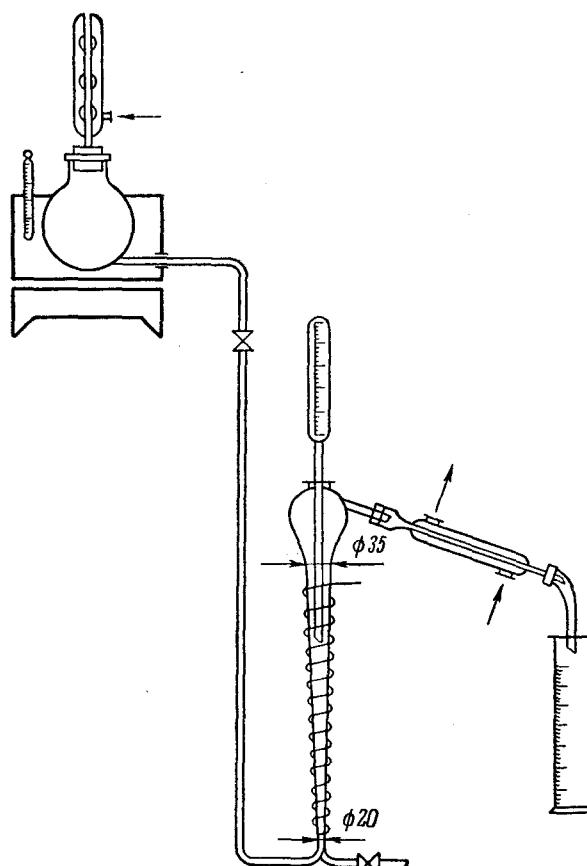


Рис. 4. Схема установки для непрерывного алкилирования фенола в кипящем слое

Интересно отметить, что производительность установки с кипящим слоем катализатора (рис. 5) составляет 1,39 г алкилфенола с 1 мл реактора, что более чем в 18 раз превышает съем продукта в установках периодического действия на том же кационите и в 35 раз — на бензол-сульфокислоте. К тому же алкилфенолы, полученные методом ионообмена

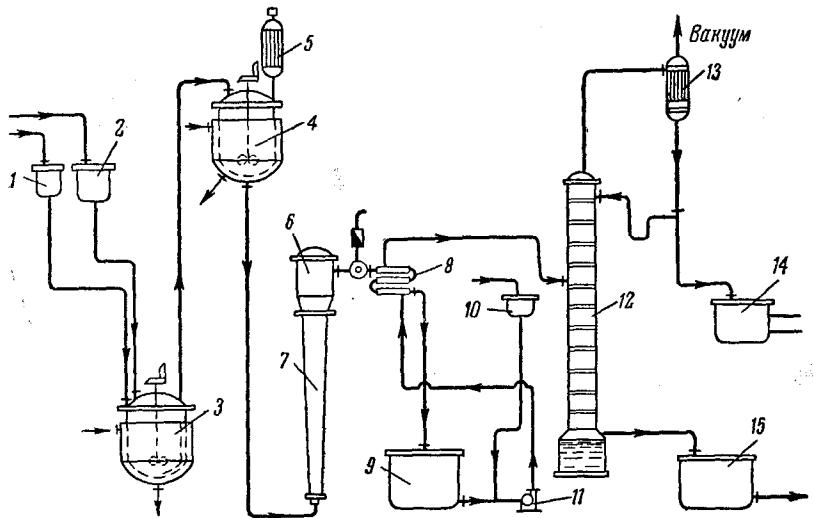


Рис. 5. Схема опытной установки для получения третичного алкилфенола непрерывным методом

1 — мерник фенола, 2 — мерник изооктилена, 3 — смеситель, 4 — напорный бачок, 5 — обратный холодильник, 6 — сепаратор, 7 — реакционная колонка, 8 — теплообменник, 9 — сборник сырого алкилфенола, 10 — напорный бачок щелочи, 11 — центробежный насос, 12 — разделяющая колонка; 13 — конденсатор, 14 — флюорентина, 15 — сборник сухого алкилфенола

менного катализа, дают более высококачественные моющие средства, чем продукты алкилирования, синтезированные в присутствии бензол-сульфокислоты.

Каталитическое алкилирование фенолов на ионообменяющих смолах пока еще имеет ограниченное промышленное применение. Нужно по достоинству оценить преимущества этого простого и высокопроизводительного метода и обеспечить его решительное внедрение в промышленную практику.

ТАБЛИЦА 7

Важнейшие применения кационитов как катализаторов реакций алкилирования

Алкилирующее вещество	Катализатор	Целевой продукт	Ссылки на литературу
Изобутилен	Смола КУ-2	Трет.-бутилфенол	68,86
Дизобутилен	Смола КУ-2	Трет.-октилфенол	68,85
Полимердистиллат	Смола КУ-2	Смесь алкилфенолов	82
Циклогексен	Смола КУ-2	Циклогексилфенол	68
Стирол	Смола КУ-2	Метилбензилфенол	68
α -Метилстирол	Смола КУ-2	Диметилбензилфенол	68,79
Окталин	Смола КУ-2	α -Декалилфенол	68,79
Изобутиловый спирт	Смола КУ-2	Трет.-бутилфенол	75,78,79
Изобутилен	Смолы КУ-1, КУ-2	2,6-Дитрет.-бутил-4-метилфенол	84
Изобутилен	Смола КУ-2	2-Трет-бутил-4-метилфенол	80
Изобутилен	Смола КУ-1	4,6-Ди-трет.-бутил-3-метилфенол	80
Амилены	Смолы КУ-1, КУ-2	Трет-амилфенол	83

7. ИОНИТЫ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Работы по применению ионитов для ускорения реакций полимеризации весьма немногочисленны.

На основании накопленного опыта можно утверждать, что катиониты будут катализировать только те реакции полимеризации, которые протекают по протонному механизму и не сопровождаются образованием крупных молекул с высоким молекулярным весом.

Сульфокатионит вофатит F был использован в качестве катализатора реакции полимеризации уксусного альдегида до паральдегида^{87, 88}. Основная трудность в практической реализации процесса состояла в изыскании метода отвода теплоты реакции полимеризации. Для увеличения поверхности вофатита F была сделана попытка нанести его на кольца Рашига из фарфора или на кусочки медной проволоки. Однако при обработке катализатора кислотой и его последующем подсушивании катионит не удерживался на носителе.

Хорошие результаты дало перемешивание тонкого слоя ионита в реакционном пространстве при помощи поступающего снизу и частично испаряющегося при реакции уксусного альдегида. На этом принципе построена установка⁸⁷ с суточной производительностью 100 т. При высоком выходе целевого продукта (99%) метод ионообменного катализа гораздо выгоднее сернокислотного метода и обеспечивает большую экономию энергии (80%). Других примеров промышленного применения ионитов как катализаторов реакций полимеризации в литературе не имеется.

Отдельные указания на активность катионитов как катализаторов реакции полимеризации олефинов содержатся в работах Одисзо³⁵ и Менияло с сотрудниками⁸⁹. Специальное исследование полимеризации третичных амиленов и изобутилена в присутствии катионита КУ-2 выполнено автором совместно с Тулуповым, Федоровым и Цехмистер⁹⁰.

По данным авторов⁹⁰, при нагревании смеси 2-метилбутена-2 (85%) и 2-метилбутена-1 (15%) с обезвоженной смолой КУ-2 при 100° в течение 2, 24, 107 и 346 часов образуются полимеры с выходом соответственно 28, 67, 70 и 90% в расчете на введенные амилены. С повышением температуры до 150° конверсия амиленов за 2 часа повышается до 45%, но в этих условиях смола заметно подвергается термическому десульфированию. При этой же температуре, но в среде изопентана катионит КУ-2 проявляет большую термическую устойчивость.

При нагревании промышленной бутан-бутиленовой фракции в присутствии гидратированной смолы КУ-2 до 50° имеет место избирательная гидратация изобутилена до триметилкарбинола; бутилены нормального строения в реакции участия не принимают. С повышением температуры до 75°, а тем более до 100°, с гидратацией начинает конкурировать полимеризация. Следовательно, природа и характер реакций ионообменного катализа зависят не только от свойств и физического состояния катализатора, но и от температуры.

На обезвоженном катионите КУ-2 протекают только реакции полимеризации, в которых участвует изобутилен и (в меньшей мере) бутилены нормального строения. Таким образом, метод полимеризации в присутствии катионита КУ-2 может быть использован для избирательного извлечения изобутилена и очистки бутан-бутиленовой фракции. Если найти способ повышения избирательности реакции полимеризации по отношению к изобутилену, то возникнет вопрос о практическом применении катионнообменного катализа для подготовки бутан-бутиленовой фракции как сырья для получения бутадиена.

По нашим данным, сульфополистирольный катионит катализирует реакцию полимеризации диеновых углеводородов⁹¹. При этом на безводном катионите полимеризация изопрена протекает очень медленно

и приводит к образованию вязкого продукта с молекулярным весом 785.

На водородной форме смолы КУ-2 в состоянии предельного набухания химические изменения изопрена протекают гораздо быстрее и сложнее; наряду с полимеризацией в этом случае имеет место гидратация. Аналогичным изменениям, но с меньшей скоростью, подвергается пи-перилен.

Уместно подчеркнуть, что выявление путей катализитического превращения изопрена на катионитах представляет самостоятельный интерес для решения более общего вопроса о способе образования терпенов и их производных в процессе жизнедеятельности растений. В этой области ионообменный катализ находит точки соприкосновения с одной из современных отраслей научного естествознания — химией природных веществ.

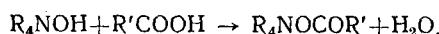
8. ИОНИТЫ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИЙ КОНДЕНСАЦИИ

Библиография по применению ионитов, особенно анионитов как катализаторов реакций конденсации, весьма многочисленна. Рассмотрим важнейшие типы реакций конденсации, осуществляемых при помощи ионитов.

а. *Альдольная и кротоновая конденсация.* Реакцию уплотнения карбонилсодержащих соединений, осуществляемую в результате присоединения атома водорода метильной или α -метиленовой группы одной молекулы к атому кислорода карбонильной группы второй молекулы, как известно, называют альдольной конденсацией: $\text{CH}_2\text{R}\cdot\text{CHO} + \text{CH}_2\text{R}'\cdot\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_2\text{R}\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{CHR}'\cdot\text{CHO}$. Если реакцию проводят в условиях, благоприятствующих дегидратации образовавшегося альдоля, то получаются непредельные вещества типа кротонового альдегида: $\text{CH}_2\text{R}\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{CHR}'\cdot\text{CHO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{R}\cdot\text{CH}=\text{CR}\cdot\text{CHO}$. В таком случае говорят о кротоновой конденсации.

Эти типы реакций конденсации, часто сосуществующие друг с другом, в гомогенных средах ускоряются многими кислыми и щелочными катализаторами и в их числе аминами⁹². Не удивительно поэтому, что реакции конденсации карбонильных соединений катализируются и катионитами и анионитами.

В качестве катализаторов используются воздушно-сухие⁹³ или безводные⁹⁴ смолы; обезвоживание сильноосновных анионитов ввиду их малой термостойкости следует осуществлять в вакууме. При использовании сильноосновных анионитов, кроме того, нужно принимать меры против их инактивации углекислотой воздуха (вследствие перехода гидроксильной формы смолы в карбонатную) или карбоновыми кислотами, которые взаимодействуют со смолами по предполагаемой⁹⁴ схеме:



Конденсацию карбонилсодержащих соединений осуществляют:

- перемешиванием смолы-катализатора с реагирующими веществами с последующей отгонкой непрореагировавшего карбонильного соединения и (иногда) дополнительной дегидратацией альдоля;
- нагреванием катализатора и реагирующих веществ с добавкой бензола (для удаления воды в виде азеотропа) с обратным холодильником и сепаратором воды; смесь нагревают до прекращения выделения воды, этот метод применяют к альдегидам, с трудом подвергающимся конденсации;
- легко конденсирующиеся карбонильные соединения подвергаются катализитическим превращениям фильтрованием через колонку, заполненную свежеэнергированным ионитом⁹⁵.

В реакциях альдольной конденсации могут участвовать молекулы одного и того же или различных альдегидов, а также кетонов. Характер реакций и их выход зависят не только от природы реагирующих веществ и катализатора, но также от температуры и наличия инертного разбавителя. В этом отношении очень интересны результаты работы Дюрра⁹⁵, исследовавшего конденсацию уксусного и других альдегидов в присутствии различных ионитов.

При выполнении реакции в металлической бомбе при 130° конденсация ацетальдегида проходила интенсивно только в присутствии слабоосновного анионита Амберлит IR-4B в гидроксильной форме. Разгонкой катализата, полученного из 200 г ацетальдегида в присутствии 10 г анионита, извлекается 32 г ацетальдоля, 20 г кротонового альдегида и значительный смолистый остаток. С понижением температуры до 70° в катализате обнаружено 45 г альдоля и только 12 г кротонового альдегида, так как условия реакции менее благоприятствовали дегидратации. В присутствии сильноосновного анионита Амберлит IRA-400 образуется лишь немного кротонового альдегида, а сильноислый катионит Амберлит IR-120 направляет реакцию в сторону образования продуктов осмоления.

На холода и в присутствии сульфокатионита ацетальдегид подвергается полимеризации, превращаясь в течение недели на 56% в паральдегид. При той же температуре, но в присутствии сильноосновного анионита образуется метилакролеин и ацетальдоль с выходами соответственно 18,6 и 8%. На слабоосновном анионите выходы этих продуктов составляют соответственно 8,8 и 19%. Таким образом, сильноосновной анионит благоприятствует кротонизации, слабоосновной — альдолизации, а сильноислый катионит — образованию циклического паральдегида⁹⁵.

Уэно⁹⁶ осуществил альдольную конденсацию ацетальдегида в эфирном растворе при —2°, применив в качестве катализатора сильноосновной анионит в OH- или CN-форме. Чен Цу-хинг с сотрудниками⁹⁷ изучили кинетику альдольной конденсации ацетальдегида в 10—30%-ном водном растворе, показав подчинение процесса уравнению реакции первого порядка и отметив более высокую каталитическую активность сильноосновного анионита по сравнению со слабоосновным. По утверждению Уэно и Ямагуши⁹⁸, лучшие выходы альдоля получаются на CN-форме сильноосновного анионита, чем на OH-форме.

Интересный случай комбинированного использования катионита и анионита для получения ацетальдоля и кротонового альдегида описан Мастиагли⁹⁹. Автор исходил из паральдегида, который при нагревании с сульфокатионитом деполимеризовался до ацетальдегида, конденсировавшегося затем под действием одновременно присутствовавшего сильноосновного анионита в альдоль и кротоновый альдегид. Важным выводом из работы является независимость каталитического действия катионита и анионита при их одновременном присутствии.

По данным Аустервайля и Палло¹⁰⁰, к альдольной конденсации на ионитах наиболее склонны альдегиды сравнительно низкого молекулярного веса.

Конденсация масляного альдегида идет с образованием альдоля в качестве промежуточного продукта, который довольно легко дегидратируется до α -этил- β -пропилакролеина. По утверждению Дюрра¹⁰¹, масляный альдегид вообще не образует альдоля в присутствии OH-формы сильноосновного анионита. При пропускании холодного масляного альдегида через колонку с сильноосновным анионитом выделяется большое количество тепла с закипанием фильтруемой жидкости. Катализат, полученный из 100 г масляного альдегида, содержал 38 г α -этил- β -пропилакролеина и продукты осмоления, но не обнаруживал признаков альдоля⁹⁵. В статических условиях в присутствии того же анионита на холода после 3 дней контакта выделена вязкая жидкость, в составе которой предполагается тример масляного альдегида⁹⁵. Слабоосновной

анионит Амберлит IR-4B в этих условиях менее активен и дает большие количества альдоля, а сульфокатионит Амберлит IR-120 на холода не активен ни в статических, ни в динамических условиях. При повышении температуры до 75° и при продолжительности реакции 3 часа в присутствии 10 г Амберлита IR-120 из 200 г масляного альдегида образуется 88 г α -этил- β -пропилакролеина. Амберлит IR-4B, а тем более Амберлит IRA-400 в этих условиях менее эффективны и дают соответственно 35 и 12 г α -этил- β -пропилакролеина⁹⁵.

В работе Эстля и Засловского⁹³ приводятся результаты более полного анализа катализата, полученного при фильтровании масляного альдегида через ионитовую колонку длиной 60 см и диаметром 4 см (табл. 8).

ТАБЛИЦА 8

Влияние природы анионита и времени контакта на состав продуктов конденсации масляного альдегида

Катализатор	Продолжительность реакции, часы	Навеска катализатора на 100 г масляного альдегида, г	Выход, %	
			альдоля	α -этил- β -пропилакролеина
Деацидитацетат	5	35	22	50
Деацидитацетат	25	30	17	70
Деацидитацетат	11	20	26	27
Деацидит	48	30	53	3
Пермутит S	20	30	66	0
Амберлит IR-4B	20	30	0	50

Как показывают данные табл. 8, состав катализата зависит и от продолжительности реакции и от природы катализатора. Неожиданным является факт образования одного только альдоля в присутствии сильноосновного анионита пермутита S; дегидратация полученного продукта не наблюдается даже при введении добавок кационита Зеокарб. Превращение деацидита из гидроксильной в ацетатную форму ведет к повышению его активности по отношению к кротоновой конденсации. Повышение активности слабоосновных анионитов иногда наблюдается в процессе работы ионитовых колонок и объясняется замещением гидроксильных ионов катализатора ионами карбоновых кислот, примеси которых в небольшом количестве всегда содержатся в альдегидах⁹³. Понятно, этой же причиной можно объяснить некоторое повышение выхода продукта реакции с увеличением времени контакта реагирующих веществ с катализатором.

Большинство авторов отдают предпочтение слабоосновным анионитам как катализаторам реакций конденсации альдегидов. Сильноосновные аниониты быстро инактивируются⁹², а при работе в мягких температурных условиях нуждаются в частой регенерации.

Хотя и более устойчивые, слабоосновные аниониты при многократном использовании также понижают свою активность.

При конденсации энантона на анионите Амберлит IR-4B причиной понижения активности катализатора является сорбция продуктов реакции, блокирующих поверхность зерна. Для поддержания активности смолы в подобных случаях ее нужно отмывать после каждого цикла от продуктов реакции толуолом, бензолом, петролейным эфиром или каким-либо другим инертным растворителем.

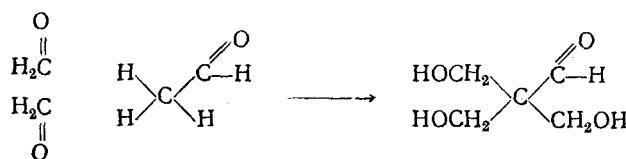
Продуктом реакции конденсации энантона на ионитах является энантилиденэнантоол⁹⁵. При комнатной температуре реакцию удается осуществить только методом колоночной фильтрации с применением Амберлита IRA-400 в качестве катализатора. На Амберлите IR-4B реакция конденсации идет медленнее, а на сульфокатионите Амберлит IR-120 не идет вовсе.

В статических условиях реакция на Амберлите IR-4B начинается только при 90°, а на Амберлите IR-120 — при 120—125°. Показательно, что сильноосновной Амберлит IRA-400 при 125° совершенно не катализирует реакцию, что может быть связано с его ограниченной термостойкостью. С повышением температуры от 110 до 125° выход энантилиденэнантола в присутствии Амберлита IR-4B увеличивается от 23,9 до 34,8%, но остается практически неизменным при более интенсивном нагревании. Достижение предельного выхода можно скорее отнести за счет инактивации катализатора и его частичного растворения, чем за счет обратимости процесса, так как на Амберлите IR-120 при 150—155° энантол конвертируется на 48,9%; продолжительность реакции во всех случаях 1 час. С увеличением длительности контакта энантола с катализатором выход продукта реакции увеличивается, но ни в одном случае превращение не является количественным. На выход целевого продукта влияет также количество катализатора. Примерно, при оптимальной температуре реакции на Амберлите IR-120 (145°) из 100 г энантола за 2 часа нагревания выход энантилиденэнантола в присутствии соответственно 1,8 и 15 г катализатора составлял 31,6; 67,4 и 73,9% теоретического.

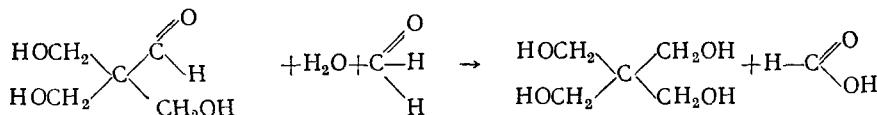
Каталитические свойства сульфокатионитов по отношению к другим альдегидам обстоятельно изучили Эстль и Пинс¹⁰². В качестве катализаторов эти авторы использовали катиониты Дауэкс-50 и Амберлит IR-120, которые после обычной очистки промывались ацетоном, доводились до воздушно-сухого состояния, а затем высушивались в вакууме при 60—65°. Авторы опровергли приведенные выше данные Дюрра⁹⁵, показав, что даже при комнатной температуре различные альдегиды, в том числе и масляный, в присутствии сульфокатионитов полимеризуются до циклических тримеров с одновременным образованием небольших количеств диалкилакролеинов. С повышением температуры создаются более благоприятные условия для дегидратации, и выход диалкилакролеинов возрастает. Разбавление альдегидов, в частности масляного, равным весом инертного растворителя, например, бензола, уменьшает величину конверсии до диалкилакролеина. В том же направлении влияет добавление воды к смеси реагирующего вещества и катализатора. Именно поэтому уменьшение активности смолы при ее повторном использовании можно отнести и за счет поглощения воды, а не только термической деструкции.

С увеличением продолжительности нагревания смеси альдегидов и смолы с обратным холодильником, несмотря на неизменность общей конверсии, выход диалкилакролеинов может понизиться. В таких случаях в продукте реакции обнаруживается повышенное количество веществ, содержащих цепи —С—О—С—О—С и неконьюгированные карбонильные группы¹⁰². Следовательно, в присутствии катионитов альдегиды могут образовывать не только циклические тримеры и диалкилакролеины, но и сложные продукты с довольно высоким молекулярным весом. Рассмотрев реакции между молекулами одного и того же альдегида, кратко остановимся на совместной конденсации различных альдегидов.

Наиболее интересные перспективы открывает использование реакции конденсации формальдегида и ацетальдегида. В результате альдольизации трех молекул формальдегида и одной молекулы ацетальдегида образуется сложный альдегид:



который вступает с еще одной молекулой формальдегида в реакцию Канниццаро с образованием пентаэритрита:

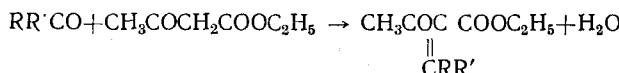


Синтез пентаэритрита в присутствии гидроксильной формы сильноосновного анионита описан в патентной литературе¹⁰³. Можно, однако, полагать, что в условиях проведения реакции действительным катализатором являются ионы OH^- , вытесняемые в жидкую фазу ионами Cl^- специально вводимой поваренной соли, а роль анионита сводится к связыванию муравьиной кислоты, образующейся при реакции Канниццаро. По нашему мнению, большой интерес представляет распространение ионообменного катализа на реакцию конденсации формальдегида и ацетальдегида до акролеина. Значение этой проблемы в настоящее время возрастает в связи с появлением дешевого способа получения ацетальдегида прямым окислением этилена¹⁰⁴.

Совместная конденсация других альдегидов рассмотрена в работах Дюрра^{95, 105} и Мастагли^{99, 106}. Как показали Мастагли и его сотрудники¹⁰⁶, α -фурфурилиденгексаналь можно получить с высоким выходом взаимодействием фурфурола с гексаналем при 118—120° в присутствии Амберлита IRA-400. Та же реакция в условиях гомогенного щелочного катализа сопровождается образованием большого количества побочных продуктов. На том же катализаторе была осуществлена конденсация фурфурола с ацетоном до монофурфурилиденакетона с примесью ди-фурфурилиденакетона¹⁰⁶.

Сами кетоны также способны к конденсации по альдольному и кротоновому типу. Однако слабоосновные аниониты типа Амберлит IR-4B, IR-45 не катализируют реакцию конденсации ацетона. Только в присутствии сильноосновного анионита ацетон превращается в диацетоновый спирт^{93, 107}. Образовавшийся альдоль может дегидратироваться с большими выходами до окиси мезитила, если в куб аппарата Сокслета вместе с ацетоном ввести сульфокатионит Зеокарб, а экстрактор заполнить Амберлитом IRA-400. Имея в виду дешевизну и доступность ацетона в настоящее время, уместно поставить вопрос о практическом использовании метода ионообменного катализа для приготовления столь ценного продукта как окись мезитила.

6. Конденсация Кновенагеля и Пехмана. Реакции Кновенагеля в их простейшей форме представляют собой конденсацию карбонилсодержащих соединений с веществами, atom водорода метиленовой группы которых легко замещается радикалами альдегидов или кетонов:



Конденсация Кновенагеля ускоряется жидкими аминами и анионитами. Реакцию обычно осуществляют нагреванием смеси альдегида или кетона с ацетоуксусным или другим аналогичным эфиром и смолой (10% по весу) до 90—100°. После 2 часов нагревания с обратным ходильником смолу отделяют на воронке Бюхнера, а продукты реакции экстрагируют эфиром. Иногда к аниониту-катализатору добавляют катионит¹⁰⁸.

Состав продукта, образующегося в присутствии смесей катионита и анионита, зависит от соотношения компонентов катализатора; в таких

случаях могут получаться не только соединения с открытой цепью, но и циклические производные.

В некоторых случаях роль катионита сводится к ускорению реакции, приводящей к образованию одного из исходных продуктов, участвующих в конденсации Кновенагеля.

Так, Мастагли и Лагранж¹⁰⁹ вводили катионит как катализатор омыления энантацетала; энанталь затем конденсировался под влиянием OH-формы анионита с этиловым эфиром циануксусной кислоты.

На примере конденсации изомасляного или масляного альдегида с этилацетоацетатом показано⁹³, что слабоосновные аниониты (Амберлит IRA-4B, Деацитит в OH- или CH₃COO-форме) являются более эффективными катализаторами реакции Кновенагеля, чем сильноосновные аниониты Амберлит IRA-400 и Дауэкс-1. Однако действительной причиной пониженной активности сильноосновных анионитов может быть их инактивация на воздухе или при действии кислот, например CH₃COOH.

Примеры успешного применения сильноосновных анионитов можно найти в работах Триведи^{110, 111}, который в присутствии Амберлита IRA-400 синтезировал производные кумарина и 3-циан-4,6-диметилпиридон-2.

Мастагли и Андрик¹¹² описали метод синтеза 3-ацетокумарина путем взаимодействия салицилового альдегида и этилацетата в присутствии анионита. На холду процесс длится целый месяц. При нагревании смеси до 75—85° продолжительность процесса понижается до 3 часов при одновременном значительном снижении выхода продукта.

Другой путь получения производных кумарина состоит в использовании реакции взаимодействия β-кетоэфиров^{112, 113} или яблочной кислоты с фенолами. В качестве катализаторов этой реакции, называемой конденсацией Пехмана, вместо серной кислоты применяется Амберлит IRA-120. Наиболее высокие выходы производных кумарина достигаются при выполнении реакции в гексановом растворе, что объясняется увеличением содержания енольной формы β-кетоэфира в этой среде.

в. *Конденсация альдегидов и кетонов со спиртами.* Реакцию конденсации альдегидов со спиртами, приводящую к образованию ацеталей, катализируют водородные формы катионитов. Интенсивность каталитического действия катионита определяется его термостойкостью, силой активных групп и их положением в макромолекуле смолы¹¹⁴.

Для получения ацеталей смесь реагирующих веществ нагревают в присутствии сульфокатионита при 110—120° до прекращения выделения воды. Таким путем получены ацеталь фурфурола и *n*-гептилового спирта¹¹⁵, а также ацетали бензальдегида с бутиловым, гексиловым или гептиловым спиртом¹¹⁶.

В интересной работе Эстля с сотрудниками¹¹⁷ описан непрерывный процесс получения ацеталей и кеталей с этиленгликолем. Альдегиды вступали в реакцию легче, чем кетоны; конверсия в расчете на введенный в опыт альдегид составляла 60—100%.

Взаимодействием параформальдегида с диэтиленгликолем в присутствии сульфокатионита получен циклический ацеталь, который может образовывать воскоподобные полимеры¹¹⁷.

г. *Некоторые особые случаи конденсации.* Сильноосновные аниониты в CN-форме являются эффективными катализаторами реакций бензоиновой конденсации^{94, 118}. Для осуществления бензоиновой конденсации смесь 50 г бензальдегида, 100 г этанола и 40 г воды нагревают 2 часа с обратным холодильником в присутствии 75 мл CN-формы Амберлита IRA-400. Смесь фильтруют еще горячей, и из охлажденного фильтрата выделяется 39 г бензоина с 79%-ным выходом. Этот способ можно распространить на получение футоина из фурфурола и *p*-диметиламино-бензоина, из *p*-диметиламинобензальдегида и бензальдегида⁹⁴.

Многие авторы с успехом применили аниониты как катализаторы

конденсации альдегидов и нитроалканов до нитроспиртов^{94, 119, 120}.

Шмидтль и Мансфилд⁹⁴ описали получение 1-нитро-2-бутанола методом колоночной фильтрации смеси 58 г пропионового альдегида, 91 г нитрометана и 50 г этанола через слой OH-формы Амберлита IRA-400, нагретой до 27—30°, целевой продукт выделялся перегонкой фильтрата. При исключительной простоте метод дает довольно высокие выходы (до 70%) и может быть применен для синтеза 2-нитро-3-пентанола, 2-нитро-3-гексанола и 1-нитро-2-пентанола. Однако синтез 2-нитроэтанола из нитрометана и формальдегида идет с трудом и с малыми выходами (до 9%)¹¹⁹. Слабоосновные аниониты не катализируют реакции конденсации нитрометана с формальдегидом и другими альдегидами. Вместе с тем, слабоосновной анионит Амберлит-4В является более эффективным катализатором конденсации 2-нитропропана с различными альдегидами, чем сильноосновные смолы. Таким образом, катализическая активность анионита определяется не только его основностью и типом катализируемой реакции, но и особенностями пространственного строения самого катализатора и молекул реагирующих веществ.

Некоторые реакции, например, конденсация ацетона и циклогексана с нитрометаном или нитроэтаном, осуществлялись на сильноосновном анионите с удовлетворительными выходами, но длились несколько дней.

В заключение упомянем еще две реакции конденсации, изучение которых пока еще находится в стадии поисковых работ. В одной из них, а именно в реакции конденсации формальдегида в низшие сахара¹²¹ в качестве катализатора использован анионит, насыщенный фенацил-амином. Нужно, однако, отметить, что анионит выступает в этом случае в роли носителя катализически активного вещества, удерживаемого вандер-ваальсовыми силами.

Другая реакция представляет интерес как возможный метод селективного извлечения изоамиленов из пентан-амиленовой фракции крекинга. Речь идет о конденсации третичных амиленов с параформальдегидом, которая ускоряется катионитами⁷⁹; в присутствии водорастворимых кислот она протекает неоднозначно. Исагулянцу⁷⁹ удалось получить с хорошим выходом изогексиленовый эфир уксусной кислоты путем конденсации 2-метилбутена-2 с параформальдегидом в среде уксусного ангидрида в присутствии катионита. Было бы очень интересно поставить работу по более широкому изучению синтеза Принса с участием других углеводородов, в частности изобутилена.

9. ИОНИТЫ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ РЕАКЦИЙ

Приведенные примеры достаточно полно характеризуют основные за-кономерности, достоинства и недостатки ионообменного катализа, но еще не исчерпывают всех возможностей его практического применения. В табл. 9 дан краткий перечень некоторых реакций присоединения, циклизации, структурной перегруппировки и др., осуществляемых в присутствии ионитов-катализаторов.

Необходимо особо подчеркнуть, что в качестве катализаторов органических реакций начинают применять неорганические иониты. Высокая химическая и термическая устойчивость этих продуктов¹⁵⁰ выгодно отличает их от органических ионообменных материалов. Химики должны учесть эту особенность новых ионитов и направить свои усилия на использование их в качестве катализаторов реакций, протекающих при высоких температурах.

* * *

Каталитическое действие ионообменывающих смол основывается на способности подвижных ионов их активных групп принимать участие в образовании нестойких промежуточных соединений с молекулами одного из реагирующих веществ.

ТАБЛИЦА 9*

Некоторые дополнительные примеры применения ионитовых катализаторов

Тип реакции	Целевой продукт	Тип катализатора	Ссылки на литературу
Циклизация	Тетрагидропираны	Сульфокатионит	122
Циклизация	2,3-Диметилендол	Сильноосновной анионит	123
Реакция Михаэля	Нитропроизводные	Сильноосновной анионит	124
Гидролиз белков	Аминокислоты	Сульфокатионит	125
Перегруппировка	Ненасыщенные кетоны	Сульфокатионит	38
Присоединение	Циангидрины	Сильноосновной анионит	94
Присоединение	4-Метокси-4-метил-2-пентанон	Сульфокатионит	65
Присоединение	Бис-(2-цианоэтиловый эфир)	Сильноосновной анионит	94, 109, 126, 127
Присоединение	Эпоксиды	Неорганические ионы	128
Присоединение	Эпоксиды	Катиониты	129
Разложение	Фенол и ацетон	Сульфокатионит	130, 131, 132
Декарбоксилирование и омыление	Эфиры, спирты, кислоты	Сульфокатионит	133
Омыление	Спирты и кислоты	Сульфо- и карбоксильные катиониты	134
Омыление	Спирты и эфиры	Сульфокатионит	135
Образование эфиров	Этиловый эфир глюкуроновой кислоты	Анионит	136
Дегидратация	Изобутилен	Сульфокатиониты	137
Окисление	Глутаровые кислоты	Сульфокатиониты	138
Окисление и этерификация	Эфиры ω -ацилоксиалкил- ω -оксиалкил-карбоновых к-т	Сульфокатионит	139
Нитрование	Различные нитропроизводные	Сульфокатионит	140
Размыкание циклов	1,3-Диолы	Сульфокатиониты	141
Алкилирование	Продукты алкилирования	Сульфокатионит	142
Алкилирование	Эфиров и фенолов		
Конденсация	<i>p</i> -Трет.-бутилфенол	Сульфокатионит	143
Функциональный обмен	Окись мезитила	Сульфокатионит	144
	Ацетали, ненасыщенные эфиры	Сульфокатионит	145
Полимеризация	Полимеры диенов	Сульфокатионит	146
Полимеризация	Полимеры изобутилена	Сульфокатионит	147
Гидратация	Третичный амиловый спирт	Сульфокатионит	148
Конденсация	4,4-Диоксидифенилэтан	Сульфокатионит в Hg-форме	149
Конденсация	α -Фурилнитроэтилен	Анионит	151

* В этой таблице дана сводка некоторых работ, опубликованных после написания настоящего обзора, и рассмотрены отдельные реакции, не охваченные в §§ 2—8.

Реакции, в которых промежуточным продуктом является катионный комплекс типа карбониевого иона, ускоряются катионитами. Анионообменывающие смолы катализируют реакции, характеризующиеся образованием анионных комплексов в качестве промежуточных продуктов.

В редких случаях, как например, при альдольной конденсации, катализическую активность проявляют и катиониты и аниониты. По-видимому, в таких реакциях с известной вероятностью могут образовываться и катионные и анионные комплексы.

Если одна из стадий многоступенчатого процесса характеризуется образованием катионного, а другая — анионного комплекса, то следует применить смешанные катализаторы из катионитов и анионитов; компоненты смеси при их одновременном присутствии действуют независимо друг от друга.

Большинство реакций ионообменного катализа происходит в порах ионита, так что реагирующие вещества и продукты реакции должны диффундировать в противоположных направлениях. Поэтому скорость реакций ионообменного катализа зависит от соотношения размеров превращающихся молекул и «микропор» катализатора, а, следовательно, от структуры его пространственной сетки. Поэтому при выборе катализаторов нужно учитывать величину степени поперечной связанности ионита: реакций органического синтеза с участием крупных молекул следует выполнять на слабосшитых ионитах. Важными факторами каталитической активности ионита являются кроме того, его зерненность, набухаемость, обменная емкость и состояние связи подвижного иона в активной группе. В большинстве случаев иониты типа сильных электролитов являются более эффективными катализаторами, чем слабокислые катиониты или слабоосновные аниониты. Имеющиеся исключения из этого правила, возможно, объясняются химическими изменениями самого катализатора за счет вторичных реакций.

Большое влияние на скорость реакций ионообменного катализа оказывает природа растворителя: введение добавок веществ, обеспечивающих концентрирование превращающихся молекул в зерне ионитов, приводит к повышению скорости превращения.

Медленно протекающие реакции обычно осуществляются в статических условиях — перемешиванием катализатора с превращающимися веществами в том или другом реакторе, или кипячением смеси с обратным холодильником. Быстро протекающие реакции выполняются в потоке реагирующих веществ; неподвижный катализатор находится или в экстракторе аппарата Сокслета или в ионитовой колонке.

Исключительная простота аппаратуры, обеспечивающей непрерывность процесса и самопроизвольность отделения катализата от катализатора, составляет первое важное достоинство метода ионообменного катализа. Вторым его достоинством является возможность многократного использования катализатора и легкость его регенерации. В реакциях ионообменного катализа — в этом третье достоинство метода — почти исключаются побочные процессы. Благодаря этому продукты реакции получаются с высокими выходами и не нуждаются в дополнительной очистке, а иониты могут быть использованы для переработки или синтеза веществ, неустойчивых в условиях гомогенного катализа кислотами или щелочами. Селективность реакций ионообменного катализа является его четвертым преимуществом. Пятым достоинством ионообменного катализа, имеющим для ряда производств особо важное значение, является упрощение задач переработки сточных вод, обеспечиваемое заменой жидких кислых или щелочных катализаторов на иониты.

Эти преимущества стимулировали развитие ионообменного катализа в самостоятельную и перспективную область органического синтеза.

Нужно, однако, подчеркнуть, что обширные возможности методов ионообменного катализа еще не нашли достаточного применения в промышленности. Помимо приверженности утвердившимся методам, слабое проникновение ионообменного катализа в промышленность обусловлено некоторыми недостатками ионитовых катализаторов.

Самым главным недостатком этих катализаторов является быстрое их разрушение вследствие ограниченности их химической и термической устойчивости. Высокая стоимость ионитов и их дефицитность также задерживают развитие ионообменного катализа.

Наконец, тормозом в развитии ионообменного катализа является отрыв теории от практики при явной недооценке больших возможностей практического использования ионитов как катализаторов.

Дальнейшее удешевление ионитов, расширение их ассортимента и повышение устойчивости, несомненно, будет способствовать развитию ионообменного катализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. V. C. Haskell, L. P. Hammett, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1284 (1949).
2. S. A. Bernhard, E. Garfield, L. P. Hammett, J. Am. Chem. Soc., **76**, 991 (1954).
3. P. Riesz, L. P. Hammett, Там же, **76**, 992 (1954).
4. S. Sussman, Ind. Eng. Chem., **38**, 1228 (1946).
5. E. Mariani, Ann. Chim. Appl., **39**, 717 (1949).
6. C. W. Davies, G. G. Thomas, J. Chem. Soc., **1952**, 1607.
7. G. G. Thomas, C. W. Davies, Nature, **159**, 372 (1947).
8. S. A. Bernhard, L. P. Hammett, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1798 (1953).
9. E. Mariani, Ann. Chim. Appl., **39**, 283 (1949).
10. E. Mariani, Там же, **40**, 1 (1950).
11. E. Mariani, Там же, **40**, 500 (1950).
12. S. A. Bernhard, L. P. Hammett, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5834 (1953).
13. S. L. Bafna, V. M. Bhale, J. Phys. Chem., **53**, 1971 (1959).
14. H. Noller, A. Hässler, Ztschr. phys. Chem., **11**, 267 (1957).
15. H. Noller, A. Hässler, J. Chim. Phys., **55**, 255 (1958).
16. F. Helfferich, Angew. Chem., **66**, 241 (1954).
17. G. Krüger, Chem. Ztg., **79**, 804 (1955).
18. R. Glenat, Chim. et Ind., **75**, 292 (1956).
19. B. A. J. Lister, Ind. Chemist., **1956**, 257.
20. G. Naumann, Chem. Technik, **11**, 18 (1959).
21. F. Helfferich, Fortschr. Hochpolymerforschung, **1**, 329 (1959).
22. J. Mikes, Magyar kem. lapja, **14**, 433 (1959).
23. Н. Г. Полянский, С. М. Маркевич, Вестник технич. и экономич. информации, 1961, № 3, 28.
24. С. Сасман, Статья в сб. Ионный обмен, ИЛ, 1951, стр. 270.
25. F. McGarrey, R. Kupin, Статья в сб. Ion exchange Technology, Academic Press, 1956, стр. 272.
26. C. Calmon, T. R. Kressman, Ion exchanger in organic and biochemistry, N, Y., 1957.
27. F. Helfferich, Ionenaustauscher, B. I, Verlag Chemie, 1959, S. 448.
28. L. M. Reed, L. A. Wenzel, B. O'Hara, Ind. Eng. Chem., **48**, 205 (1956).
29. Н. С. Рабовская, ЖФХ, **33**, 2467 (1959).
30. G. E. Hamilton, A. B. Metzner, Ind. Eng. Chem., **49**, 838 (1957).
31. D. F. Othmer, M. S. Thakar, Там же, **50**, 1235 (1958).
32. С. М. Маркевич, Н. Г. Полянский, Т. И. Козлова, Е. Д. Софроненко, Е. Ф. Федоров, Авт. свид. № 138603 от 9. VII. 60.
33. Э. Г. Розанцев, М. Я. Клименко, А. Е. Мышикин, Хим. пром. 1961, № 3, 172.
34. Е. Б. Тростянская, А. С. Тевлина, И. П. Лосев, Высокомол. соед. **2**, 1413 (1960).
35. R. C. Odiioso, A. M. Henke, H. C. Stauffer, J. K. Frech, Ind. Eng. Chem., **53**, 209 (1961).
36. А. Т. Меняйло, М. Я. Клименко, З. Н. Верховская, М. М. Афанасьев, Хим. пром. 1960, № 7, 544.
37. M. S. Newman, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4740 (1953).
38. R. Heilmann, R. Glenat, C. r., **240**, 2317 (1955).
39. G. Bodamer, R. Kupin, Ind. Eng. Chem., **43**, 1082 (1951).
40. А. Н. Емельянов, И. А. Коршунов, Тр. по химии и химич. технол. Горький, вып. 1, 144 (1960).
41. L. Hajós, Magyar Tudományos Acad. Tudományok Osztályainak Közlemenyei, **5**, 545 (1955).
42. W. A. Blann. Пат. США № 2534694 от 19.XII.1960; С. А., **45**, 2247 (1951).
43. H. Deuel, J. Solms, L. Apuas-Weisz, G. Huber, Helv. Chim. Acta, **34**, 1849 (1951).
44. H. Deuel, Lebensm. Hyg., **46**, 1236 (1955).
45. W. H. Wadmann, J. Chem. Soc., **1952**, 3051.
46. J. C. Paulson, F. E. Deatherage, J. Am. Chem. Soc., **76**, 6198 (1954).
47. F. Andreas, Chem. Technik, **11**, 24 (1959).
48. A. Dierichs, Report 866 office of Techn. Sery. Depart. of Commerce, Wasch., 1945.
49. E. Mariani, F. Baldass, Ricerca Sci., **20**, 324 (1950).
50. A. Galat, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3945 (1948).
51. G. Drehfahl, B. Gross, J. prakt. chem., **1**, 153 (1955).
52. H. Astle, B. Schaeffer, C. O. M. Obenland, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3643 (1955).
53. А. А. Васильев, Статья в сборнике «Исследования в области ионообменной хроматографии», М., Изд. АН СССР, 1957, стр. 89.
54. Н. Г. Полянский, Статья в сборнике «Хроматография, ее теория и применение», М., Изд. АН СССР, 1960, стр. 72.

55. И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская. Статья в сборнике «Исследования в области хроматографии», М., Изд. АН СССР, 1952, стр. 188.
56. K. Tsuda, T. Matsumoto. *J. Pharm. Soc. Japan*, **68**, 235 (1948).
57. V. Vasilescu. *Chem. Technik*, **11**, 29 (1959).
58. J. Lindeman, W. Trochimczuk. *Chem. Technik*, **11**, 32 (1959).
59. C. L. Levesque, A. M. Craig. *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 96 (1948).
60. S. K. Kitahara, M. Sugihara. *Sci. and Ind. Japan*, **27**, 316 (1953).
61. Т. И. Андрианова, Б. П. Брунс. Кинетика и катализ, **1**, 440 (1960).
62. R. Griessbach, W. Naumann. *Chem. Technik*, **5**, 187 (1953).
63. А. А. Берлин, Е. Т. Белянина. Хим. пром-сть, 1958, № 6, 340.
64. D. Salean, R. White. *Chem. Eng. Progress*, **48**, 59 (1952).
65. N. B. Lorette. *J. Org. Chem.*, **23**, 937 (1958).
66. Г. А. Разуваев, Н. С. Рабовская, Н. В. Моисеева. Тр. по химии и химич. технол. Горький, 1958, 667.
67. Г. А. Разуваев, Н. С. Рабовская, Н. В. Моисеева. Тр. по химии и химич. технол. Горький, 1960, 482.
68. В. И. Исаагулянц. Тр. Моск. ин-та нефтехимич. и газовой пром-сти, **28**, 68 (1960).
69. G. Barker, R. White. *Chem. Eng. Progress. Symposium Ser.*, **4**, 75 (1952).
70. С. М. Маркевич, Н. Г. Полянский, Н. Л. Потудина. Нефтехимия, **1**, 230 (1961).
71. E. Swistak. *C. r.*, **240**, 1544 (1955).
72. E. Swistak, P. Mastaglio. *C. r.*, **239**, 709 (1954).
73. P. Mastaglio, Z. Zafiri adis, E. Swistak. *C. r.*, **236**, 2325 (1953).
74. T. Matsumoto. *J. Pharm. Soc. Japan*, **69**, 192 (1949).
75. В. И. Исаагулянц. Хим. пром-сть, 1958, № 2, 84.
76. Н. И. Шуйкин, Е. А. Викторова. Усп. химии, **29**, 1229 (1960).
77. Ф. Азингер. Химия и технология олефинов, ГНТИ нефтяной и горнотопливной литературы. М., 1960, стр. 621.
78. В. И. Исаагулянц, В. Н. Тишкова. Авт. свид. № 582034 от 14.VIII.1957.
79. В. И. Исаагулянц. Тр. Моск. ин-та нефтехимич. и газовой пром-сти им. И. М. Губкина, **24**, 286 (1959).
80. В. И. Исаагулянц, Н. А. Фаворская. Там же, **28**, 56 (1960).
81. В. И. Исаагулянц, Н. Е. Бриль. Там же, **28**, 157 (1960).
82. Я. Е. Вертиб, В. И. Грушевенко, И. П. Павлова. Химия и технол. топлив и масел, 1960, № 5, 12.
83. В. И. Исаагулянц, Н. А. Славская. *ЖПХ*, **33**, 953 (1960).
84. В. И. Исаагулянц, Н. А. Фаворская, В. Н. Тишкова. *ЖПХ*, **34**, 693 (1961).
85. В. И. Исаагулянц, Г. А. Иванов. Научные записки «Укрнипроект», Киев, 1961, стр. 113.
86. B. Loev, J. T. Massengale. *J. Org. Chem.*, **22**, 988 (1957).
87. W. Elbs. *Chem. Technik*, **11**, 33 (1959).
88. A. A. Dolnick, M. Potash. Пат. США № 2566559 от 4.IX.1951; *C. A.*, **46**, 2566 (1952).
89. А. Т. Меняйло, М. Я. Клименко, З. Н. Верховская, М. М. Афанасьев, З. И. Васильева. Синтез спиртов и орг. продуктов из нефтяных углеводородов. М., ГХИ, стр. 226.
90. Н. Г. Полянский, П. Е. Тулупов, Е. Ф. Федоров, Э. Ф. Цехмистер. Тезисы докладов научной межвузовской конференции по адсорбции и методам хроматографического анализа. Одесса, 1961, стр. 23.
91. Н. Г. Полянский и Т. И. Козлова. Тезисы докладов научной межвузовской конференции по адсорбции и методам хроматографического анализа. Одесса, 1961, стр. 39.
92. R. Kuhn, W. Badstübner, C. Grundmann. *Ber.*, **69**, 98 (1936).
93. M. J. Astle, J. A. Zaslovsky. *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 2867 (1952).
94. C. J. Schmidle, R. C. Mansfield. *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1388 (1952).
95. G. Durr. *Ann. Chim.*, **41**, 84 (1956).
96. K. Ueno. Япон. пат. № 3728 от 10.VII.1951; *C. A.*, **47**, 8089 (1953).
97. Chen Zuhing, Jiang Feng ying Xiao Zhang ling. *Acta Scient. Natur.*, 1959, N 2, 11.
98. K. Ueno, Yamagishi. *J. Chem. Soc. Japan*, **55**, 234 (1950).
99. P. Mastaglio. *C. r.*, **242**, 1031 (1956).
100. G. V. Austerweil, R. Pallaud. *Bull. Soc. Chim. France*, 1953, 678.
101. G. Durr. *C. r.*, **235**, 1314 (1952).
102. M. J. Astle, M. Pinns. *J. Org. Chem.*, **24**, 56 (1959).
103. H. M. Spurlin. Пат. США № 2364925, от 12.XII.1944; *C. A.*, **39**, 4626 (1945).
104. J. Schmidt, W. Hafner, R. Jira, J. Sedemeier, R. Sieber, R. Rüttiger, H. Kojer. *Angew. Chem.*, **71**, 176 (1959).
105. G. Durr. *C. r.*, **234**, 1012 (1953).
106. P. Mastaglio, A. Flöch, G. Durr. *C. r.*, **235**, 1402 (1952).
107. G. V. Austerweil. Фр. пат. № 1023805 от 1944. Цитировано по ¹⁸.
108. N. Andric. *Ann. Chim.*, **5**, 1373 (1960).
109. P. Mastaglio, G. Lagrange. *C. r.*, **246**, 281 (1958).

110. K. N. Trivedi, J. Scient. and Industr. Res. **18B**, 308 (1959).
111. K. N. Trivedi, Current Sci., **28**, 332 (1959).
112. P. Mastaglio, N. Andric, C. r., **246**, 3079 (1958).
113. S. S. Israelstam, E. V. O. John, Chem. and Industry, 1958, N 39, 1262.
114. G. Austerweil, R. Pallaud, Bull. Soc. Chim. France, 1954, 1164.
115. P. Mastaglio, A. Floch, C. r., **236**, 713 (1953).
116. G. Lagrange, P. Mastaglio, Z. Zafiriadis, C. r., **236**, 616 (1953).
117. M. J. Astle, J. A. Zaslovsky, P. G. Lafiatis, Ind. Eng. Chem., **46**, 787 (1954).
118. G. Durr, C. r., **242**, 1630 (1956).
119. M. J. Astle, F. P. Abbott, 126-th Meeting Am. Chem. Soc., N. Y., September 1954, 12.
120. M. J. Astle, F. P. Abbott, J. Org. Chem., **21**, 1228 (1956).
121. W. Langenbeck, K. H. Krüger, K. Schwarzer, J. Welker, J. prakt. Chem. **3**, 196 (1956).
122. E. Swistak, P. Mastaglio, Z. Zafiriadis, C. r., **237**, 1713 (1953).
123. S. Yamada, I. Chibata, R. Tsurui, Pharm. Bull. Japan, **1**, 14 (1953).
124. E. D. Bergmann, R. Corett, J. Org. Chem., **21**, 107 (1956).
125. G. E. Underwood, F. E. Deatherage, Science, **115**, 95 (1952).
126. M. Astle, R. Etherington, Ind. Eng. Chem., **44**, 2871 (1952).
127. P. Mastaglio, P. Lambert, G. Francois, Bull. Soc. Chem. France, 1957, 1108.
128. V. Austerweil, C. r., **247**, 1726 (1958).
129. J. Remond, Rev. prod. chim., **63**, 417 (1960).
130. О. А. Колпаков, И. А. Мясникова, М. А. Баренбаум, Н. А. Голицына. И. С. Измайлова. Тр. по химии и химич. технол. Горький, вып. 3, 701 (1958).
131. Р. В. Кучер, В. А. Сорока. ЖПХ, **34**, 1573 (1961).
132. Г. А. Разуваев, В. А. Шушунов, В. А. Яблоков. ДАН СССР **139**, 1128 (1961).
133. M. J. Astle, J. A. Oscar, J. Org. Chem., **26**, 1713 (1961).
134. L. Alexandru, F. Butaciu, J. Balint, Rev. Chim. (RPR), **12**, 329 (1961). Русский перевод см. Экспресс-информация, серия «Промышленный органический синтез», 1961, № 40, стр. 19.
135. X. Рустамов, Л. Г. Фаткулина, К. А. Агзямов. Узб. хим. ж., 1961, № 2, стр. 32.
136. С. Иман, И. Хирасака. Япон. пат. № 3015 от 4.IV.60; РЖХ, 1962, I Л 27, стр. 399.
137. М. Я. Клименко, З. Н. Верховская, Л. Б. Выставкина. Нефтехимия, I, 630, (1961).
138. J. C. Martin, J. R. Hawk. Пат. США № 2972629 от 21.II.61; РЖХ, 1962, 3 Л 150, стр. 416.
139. B. George, G. Hein. Пат. США № 2904584 от 15.IX.59; РЖХ, 1962, I Л 73, стр. 373.
140. O. Wright. Пат. США № 2948759 от 9.VIII.60; РЖХ, 1961, 24 Л 162, стр. 399.
141. F. Crisp, G. Whitfield. Англ. пат. 824551 (2.XII.1959); РЖХим., 1961, 24 Л 51, стр. 379.
142. В. И. Исагулянц, Е. В. Паниди. ЖПХ, **34**, 1578 (1961).
143. В. И. Исагулянц, Е. В. Паниди. ЖПХ, **34**, 1849 (1961).
144. F. G. Klein, J. T. Balschero. Ind. Eng. Chem., **48**, 1278 (1956).
145. P. Mastaglio, G. Lagrange, C. r., **248**, 254 (1959).
146. Н. Г. Полянский, Т. И. Козлова. Нефтехимия, I, 624 (1961).
147. Н. Г. Полянский, Е. Ф. Федоров. Нефтехимия, I, № 6 (1961).
148. Н. Г. Полянский, С. М. Маркевич, Т. И. Козлова, Н. Л. Потудина. Нефтехимия, I, № 6 (1961).
149. В. Л. Вайсер, В. Д. Рябов, Б. М. Пирятинский. ЖПХ, **34**, 1380 (1961).
150. Н. Г. Полянский. Природа, 1961, № 9, стр. 95.
151. А. В. Топчиев, В. П. Алания, В. А. Сопрано, ДАН, **139**, 396 (1961).

Новокуйбышевский филиал
научно-исследовательского института
синтетических спиртов и органических продуктов