

УДК 547.313 : 542.952

## ДИМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ

*В. Ш. Фельдблюм и Н. В. Обещалова*

В обзоре рассмотрена литература по катализаторам, условиям протекания, составу продуктов и механизму димеризации олефинов. Показано большое практическое значение димеризации как метода синтеза высших олефинов различной структуры. На примере димеризации пропилена продемонстрирована взаимосвязь между природой активности катализатора и направлением реакции. Приводится анализ активности и селективности катализаторов, дается оценка эффективности различных способов димеризации с точки зрения их промышленного осуществления. Наиболее подробно рассматривается литература по димеризации олефинов под влиянием комплексных металлоорганических катализаторов, обладающих весьма высокой активностью. Показаны основные направления использования димеров как полупродуктов нефтехимического и основного органического синтеза.

Библиография — 139 наименований.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	1835
2. Катализаторы димеризации олефинов	1836
3. Димеризация этилена	1837
4. Димеризация пропилена	1839
5. Димеризация бутенов и высших олефинов	1845
6. Содимеризация олефинов	1849

## I. Введение

Димеризация олефинов, в отличие от полимеризации, является сравнительно молодым направлением в промышленном органическом синтезе, получившем развитие в течение последнего десятилетия. До этого жидкие полимеры этилена, пропилена и бутенов представляли довольно ограниченный интерес для получения компонентов моторного топлива, смазочных масел и некоторых синтетических моющих средств (например додецилбензолсульфонатов). Толчком к расширению исследований в данной области послужило открытие Циглером в 1952 г. селективной димеризации олефинов с помощью алюминийорганических соединений, которое показало принципиальную возможность синтеза таким путем индивидуальных высших олефинов заданной структуры. Способ Циглера был немедленно использован в трех практически важных направлениях: для получения бутена-1 димеризацией этилена, для синтеза изопрена из пропилена и для производства высших олефинов и первичных спиртов с линейной углеродной цепью. Серьезными стимулами поисков новых катализаторов димеризации олефинов явились многочисленные работы по использованию олефинов  $C_4-C_6$  в качестве исходных продуктов для процессов дегидрирования, окисления, полимеризации, гидратации и др. Очевидно, что успехи в рассматриваемой области были бы невозможны без достаточного развития методов газо-жидкостной хроматографии, ИК спектроскопии и ЯМР как основных средств анализа и идентификации олефинов.

За последние годы появилось большое количество патентов по димеризации олефинов и ряд исследований механизма этой реакции под влиянием различных катализаторов. Однако систематического рассмотрения литературы в этой области до сих пор не было сделано. Насколько нам известно, настоящий обзор является первой попыткой такого рассмотрения. Не претендуя на исчерпывающую полноту охвата имеющейся литературы, мы стремились в первую очередь выявить закономерности, связывающие направление реакции с природой активности используемых катализаторов. Этот анализ проведен на примере димеризации пропилена, главным образом, по причине ее наибольшего практического значения в настоящее время.

## 2. Катализаторы димеризации олефинов

Известно большое количество катализаторов димеризации олефинов, отличающихся по составу продуктов и условиям протекания реакции. В частности, хорошо известно применение катализаторов кислотного типа для получения жидких полимеров (в том числе димеров) пропилена и изобутилена<sup>1, 2</sup>, используемых в качестве компонентов моторного топлива и для синтеза моющих средств. Этилен не димеризуется под влиянием кислотных катализаторов. В случае пропилена первичные продукты димеризации вступают в побочные реакции полимеризации, изомеризации, диспропорционирования и др.<sup>3</sup> Поэтому выходы димера пропилена невелики, а его изомерный состав весьма сложен, что дает основание считать кислотные катализаторы мало пригодными для осуществления селективной димеризации пропилена<sup>4</sup>. Однако отдельные работы в направлении повышения селективности кислотных катализаторов продолжают появляться и будут рассмотрены ниже.

Селективная димеризация этилена впервые была осуществлена с применением кобальтового катализатора<sup>5</sup>. Недавно в работах Шульца с сотр. подробно изучена димеризация различных олефинов на катализаторе этого типа<sup>6, 7</sup>. Недостатком катализатора на основе окиси кобальта, ограничивающим возможности его промышленного использования, является относительно низкая активность.

В 1961 г. была описана димеризация пропилена под влиянием мелкодисперсного калия в углеводородной среде<sup>8</sup>. Этот процесс в дальнейшем получил значительное развитие (несмотря на низкую активность катализатора и жесткие условия реакции) в связи с получением 4-метилпентена-1, являющегося ценным мономером и полупродуктом промышленного органического синтеза.

Наибольшее практическое значение приобрела в настоящее время димеризация олефинов по способу Циглера под влиянием алюминий-алкилов как катализаторов<sup>9</sup>. Так, димеризация пропилена в присутствии трипропилалюминия легла в основу промышленного метода получения изопрена из пропилена<sup>10, 11</sup>. Разработан процесс содимеризации этилена с пропиленом в 2-метилбутен-1 с последующим дегидрированием в изопрен<sup>12</sup>. Димеризация этилена под влиянием триэтилалюминия дает бутен-1 высокой степени чистоты, используемый для получения высококачественных полимерных продуктов<sup>13</sup>.

Димеризация олефинов под влиянием комплексных металлоорганических катализаторов протекает в весьма мягких условиях с высокими выходами продуктов реакции. В 1961 г. в США был предложен способ олигомеризации этилена гомогенными каталитическими системами Циглера на основе алкилалюминийгалогенидов и соединений никеля<sup>14</sup>, а в 1963 г. в СССР — способ димеризации пропилена с применением близ-

ких по составу катализаторов и способ получения диенов на этой основе<sup>15-17</sup>. Димеризация пропилена под влиянием алкилалюминийгалогенидов в сочетании с органическими солями никеля была также запатентована<sup>18</sup> фирмой «Шелл».

Первые сообщения о димеризации олефинов с применением комплексных катализаторов Циглера были опубликованы почти одновременно в ФРГ<sup>19, 20</sup>, Франции<sup>21</sup> и СССР<sup>22-24</sup>. В работе Эверса<sup>19</sup> использовали высоко активный гомогенный катализатор, образующийся при взаимодействии ацетилацетоната никеля, бис-( $\pi$ -аллил)-никеля или  $\pi$ -аллил-никельхлорида с диалкилалюминийхлоридом в среде толуола. В статье Вилке и сотр.<sup>20</sup> описана димеризация этилена и пропилена под влиянием  $\pi$ -аллилникельхлорида в сочетании с кислотами Льюиса и третичными фосфинами. Авторы работы<sup>21</sup> применяли каталитическую систему ацетилацетонат никеля — этилалюминийдихлорид. Предложены комплексные катализаторы димеризации олефинов на основе разнообразных  $\pi$ -комплексов никеля<sup>25</sup>.

Весьма мягкие условия (комнатная температура и нормальное давление) характерны для димеризации этилена, пропилена и содимеризации этих олефинов под влиянием каталитических систем на основе алкилалюминийгалогенидов и органических солей никеля<sup>22-24</sup>, аналогичных катализаторам стереоспецифической полимеризации бутадиена<sup>26</sup>. Необходимо подчеркнуть существенное отличие этих катализаторов от алюминийалкилов с добавками «коллоидного» никеля, также являющихся катализаторами димеризации олефинов<sup>27</sup>, но требующих более жестких условий реакции и приводящих к образованию димеров иного строения.

Таким образом, димеризацию олефинов можно осуществить с помощью катализаторов весьма различной природы. В соответствии с этим наблюдается большое разнообразие механизмов димеризации и структур образующихся продуктов. Ниже более подробно рассматриваются особенности димеризации различных олефинов.

### 3. Димеризация этилена

По данным Ченей и сотр.<sup>28</sup>, этилен димеризуется на кобальтовом катализаторе при 40° и 50 атм с конверсией ~50% и избирательностью по бутену 80%. Конверсия этилена и состав димера зависят от времени контакта: при подаче этилена 72 г на 1 л катализатора в час конверсия составляет 74% и основным продуктом реакции является бутен-2 (91%); при подаче 360 г/л·час конверсия снижается до 37%, причем димер содержит до 70% бутена-1. Обработка носителя (активированного угля) водным аммиаком повышает активность кобальтового катализатора, но уменьшает селективность димеризации<sup>6, 7</sup>. В этом случае образуется ~20% бутенов, 60% гексенов и 20% высококипящих углеводородов. Фракция гексенов состоит преимущественно из олефинов линейной структуры. Ряд работ посвящен димеризации этилена на никелевых катализаторах<sup>29-35</sup>. Вышеупомянутые твердые катализаторы димеризации пока не получили промышленного применения вследствие сложности их приготовления, низкой активности и стабильности и других причин.

В настоящее время наибольшее внимание уделяется гомогенно-каталитической димеризации этилена и, прежде всего, с использованием триэтилалюминия в качестве катализатора. Этот способ<sup>9</sup> позволяет получать с высоким выходом индивидуальный бутен-1, что достигается выведением его из реактора по мере образования или проведением реакции в присутствии «коллоидного» никеля<sup>27</sup>. Димеризация этилена по спо-

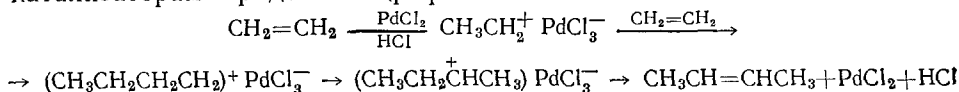
собу Циглера изучалась в НИИСС<sup>36</sup> и ВНИИОлефин<sup>37</sup>. Наиболее чистый бутен-1 получается при низкой конверсии этилена. Поэтому целесообразно получать смесь этилена с бутеном (с содержанием последнего до 10%) и использовать ее в качестве сырья для получения сополимера, обладающего ценными механическими свойствами<sup>37</sup>. При более высокой конверсии этилена (20%), кроме бутена-1, образуется заметное количество  $C_6$ - и  $C_8$ -олефинов<sup>38</sup>. Черниковой<sup>13</sup> изучено влияние добавок различных соединений никеля к триэтилалюминию на скорость и селективность димеризации этилена. Автор полагает, что этилен активируется на поверхности свежевосстановленного никеля, и это облегчает его последующее внедрение по связи алюминий — углерод.

Предложен ряд каталитических систем димеризации олефинов на основе алюминийалкилов и алколюатов переходных металлов, обладающих повышенной активностью по сравнению с алюминийалкилами<sup>39–42</sup>. Например, этилен димеризуется при 50–100° и 1–10 атм под влиянием триэтилалюминия в сочетании с тетрабутоксититаном, с выходом бутена-1 до 65%<sup>41</sup>. Сообщалось также о димеризации этилена в бутен-2 при 0° в присутствии каталитической системы триэтилалюминий — ацетилацетонат кобальта<sup>43</sup>.

В отличие от алюминийалкилов, алкилалюминийгалогениды сами по себе димеризуют олефины лишь с весьма низкими выходами, даже в жестких условиях<sup>44</sup>. Однако в сочетании с диалкилдигалостаннаном образуется активный катализатор димеризации этилена<sup>45</sup>.

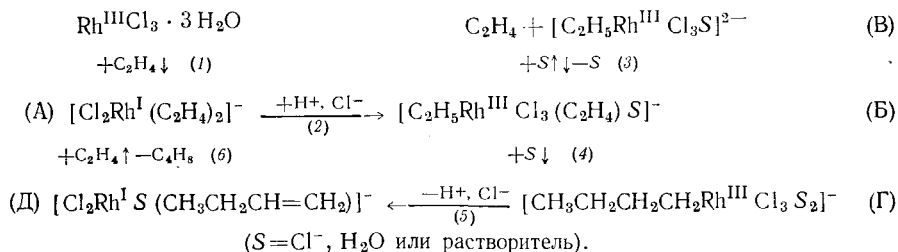
Наиболее активные катализаторы димеризации получают при взаимодействии алкилалюминийгалогенидов с соединениями никеля. Применение этих катализаторов для получения полиэтилена высокого молекулярного веса запатентовано Циглером<sup>46</sup>. Димеризация этилена под влиянием катализаторов данного типа была описана в патенте<sup>14</sup>. Реакцию проводили в присутствии комплекса карбонила никеля с трифенилфосфином в сочетании с сесквихлоридом этилалюминия при 100° и 30 атм. Позднее были предложены более активные каталитические системы, где в качестве соединений никеля использованы соли органических кислот, фенолов, енолов или сульфокислот, достаточно хорошо растворимые в углеводородных растворителях<sup>18</sup>. Еще более активный катализатор получен из ацетилацетоната никеля, сесквихлорида этилалюминия и трифенилфосфина<sup>19</sup>. В этом случае при 60° в течение 15 мин. димеризуется  $18 \cdot 10^5$  молей этилена в расчете на 1 г-атом никеля. Выход бутенов доходит до 94%, при этом содержание бутена-2 составляет 95%. Наряду с бутенами при катализе родственными системами имеет место образование гексенов, причем соотношение между димером и тримером этилена зависит от скорости пропускания этилена через раствор катализатора<sup>22</sup>.

Хлориды металлов платиновой группы и их комплексы с олефинами<sup>47–50</sup> не могут, по-видимому, найти широкое практическое применение в качестве катализаторов димеризации олефинов ввиду недостаточно высокой активности и высокой стоимости. Хлористый палладий димеризует этилен с селективностью до 90% при 20–70° и 1–40 атм<sup>50</sup>. Найдено, что выход бутенов в большой степени зависит от природы растворителя<sup>50</sup>. В одном из патентов<sup>48</sup> рекомендуется проводить реакцию в среде нитросоединений. Высказано предположение<sup>50</sup>, что хлористый палладий иницирует димеризацию в присутствии хлористого водорода аналогично катализаторам Фриделя — Крафта:



Хлорид родия активен в димеризации этилена при 30—50°, в то время как хлорид рутения требует применения более высокой температуры<sup>51</sup>.

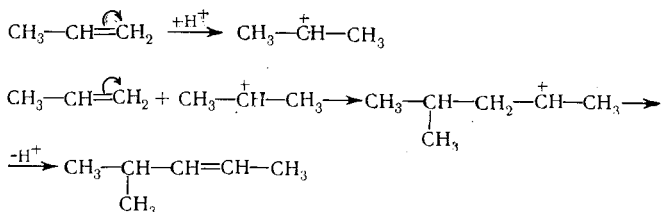
Крамером<sup>52</sup> подробно изучена димеризация этилена под влиянием хлорида родия в спиртовых солянокислых растворах и предложен следующий механизм этой реакции:



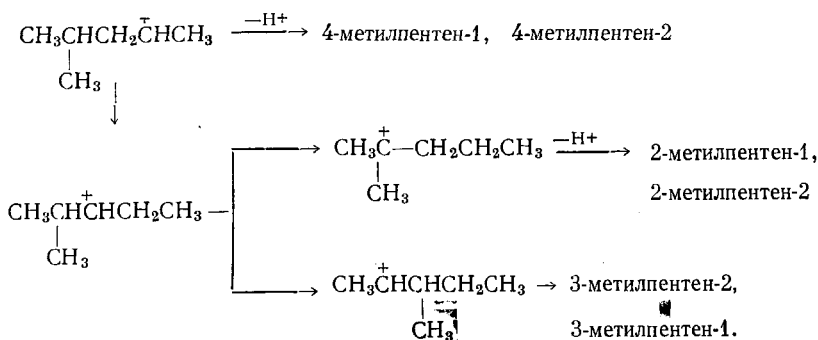
Активация катализатора (1) заключается во взаимодействии  $\text{RhCl}_3$  с этиленом и образовании комплексного аниона одновалентного родия с двумя этиленовыми лигандами. Далее следует быстрая протонизация (2) комплекса (А) в этильное производное (Б) и внедрение (4) координированной молекулы этилена по  $\sigma$ -связи родий — углерод (лимитирующая стадия), с образованием бутильного производного (Г). Последнее быстро превращается в комплекс (Д), содержащий бутиленовый лиганд, который быстро замещается этиленом (реакция 6). Таким образом происходит регенерация исходного комплекса (А). Чтобы привести состав комплексных анионов в соответствие с координационными числами  $\text{Rh}^{\text{I}}$  и  $\text{Rh}^{\text{III}}$  (4 и 6 соответственно), автор<sup>52</sup> вводит в формулы лиганды S.

#### 4. Димеризация пропилена

а. *Катионная димеризация.* Катализаторы кислотного типа не нашли широкого практического применения для селективной димеризации пропилена вследствие низких выходов и сложного состава димера (в результате протекания побочных реакций в условиях димеризации). Реакционная способность низкомолекулярных олефинов в димеризации под влиянием кислотных катализаторов отчетливо возрастает в ряду этилен — пропилен — изобутилен, что обусловлено электронным эффектом  $\sigma, \pi$ -сопряжения. Протон (или катион) атакует молекулу пропилена в соответствии с правилом Марковникова:



Образующийся промежуточный изогексильный карбоний-ион обычно быстро взаимодействует со следующей молекулой пропилена с образованием тримера и т. д. Кроме того, вторичный карбоний-ион не устойчив<sup>53</sup> и легко перегруппировывается по схеме:



В итоге этих реакций димер пропилена имеет сложный изомерный состав, с преобладанием 2- и 3-метилпентенов как термодинамически наиболее устойчивых. Вышесказанное справедливо и для таких катализаторов, как алюмосиликатный, фтористый бор, галогениды алюминия, хлористый цинк и др.

Имеют место отдельные попытки повысить селективность димеризации пропилена под влиянием кислотных катализаторов, главным образом путем применения различных модифицирующих добавок. Например, димер пропилена, полученный в присутствии 0,5%-ной фосфорной кислоты с добавлением металлической меди, содержит ~64% метилпентенов и может быть использован для получения изопрена<sup>54</sup>. Фирма «Сайнтифик Дизайн К» запатентовала процесс димеризации пропилена с селективностью до 95% в присутствии алюмосиликатного катализатора, обработанного 10%-ным раствором углекислого натрия. Однако конверсия пропилена при этом не превышает 5%, что значительно снижает ценность данного способа<sup>55</sup>. Увеличение селективности димеризации пропилена наблюдалось при использовании в качестве катализаторов фосфорной кислоты с добавлением изопропилового спирта<sup>56</sup>, алюмосиликатного катализатора, модифицированного окислами<sup>57</sup> и сульфидами<sup>58</sup> переходных металлов, магнийсиликатного катализатора<sup>59</sup>.

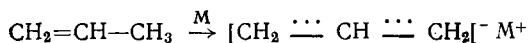
6. *Анионная димеризация.* Многочисленные патенты касаются димеризации пропилена под влиянием щелочных металлов, используемых в виде дисперсий в углеводородных средах<sup>8, 60–64</sup> или на носителях (графит, активированный уголь, окись алюминия, тальк и др.)<sup>65–70</sup>. Большой интерес к катализаторам данного типа обусловлен тем, что они позволяют получать из пропилена 4-метилпентен-1, являющийся ценным мономером. Стереорегулярные полимеры, которые могут быть получены из 4-метилпентена-1, по совокупности ценных свойств превосходят другие гермопластики<sup>71</sup>. Они имеют очень низкий удельный вес, более высокую температуру плавления, чем полиэтилен и полипропилен, и хорошие электроизоляционные свойства. Прессованные изделия и волокна из поли(4-метилпентена-1) имеют высокую прочность на разрыв<sup>72</sup>. Реакция димеризации требует жестких условий (150–200°, 50–70 атм) и большого времени контакта. Для уменьшения индукционного периода к катализатору часто добавляют в качестве промоторов алкилфенолы<sup>73, 74</sup>, эфиры<sup>75</sup>, алкилгалогениды<sup>76</sup>. В случае применения твердого носителя<sup>77</sup> катализатор готовят путем перемешивания расплавленного щелочного металла с частицами носителя при 225–500°.

Выход димера пропилена колеблется в пределах 70–95% (в расчете на загруженный пропилен). Первичным продуктом димеризации является 4-метилпентен-1. Однако димеризация может сопровождаться перемещением двойной связи олефинов по схеме: 4-метилпентен-1 ⇌

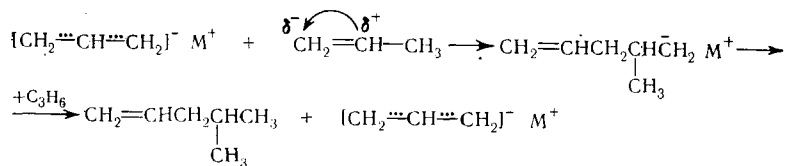
$\rightleftharpoons$ 4-метилпентен-2 $\rightleftharpoons$ 2-метилпентен-2, так что состав продуктов димеризации зависит от разновидности катализатора и условий реакции. Важную роль играет выбор носителя, который, в частности, должен иметь невысокую пористость<sup>71</sup>. В частности, предлагается использовать в качестве катализаторов димеризации натрий или литий, диспергированные на безводных солях калия<sup>78–81</sup>. В результате димеризации пропилена непрерывным способом<sup>65</sup> при 140°, 100 атм и объемной скорости 0,7 час.<sup>-1</sup> на катализаторе Na/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> образуется димер следующего состава: 4-метилпентен-1 (85%), 4-метилпентен-2 (7%), 2-метилпентен-2 (0,5%), 2-метилпентен-1 (0,5%) и *n*-гексены (7%). Разделение 4-метилпентена-1 и 4-метилпентена-2 затруднено из-за близости их температур кипения. В связи с этим сообщалось о возможности использования смеси обоих изомеров в процессе полимеризации<sup>71</sup>. В патенте<sup>65</sup> димер подвергали ректификации на колонне эффективностью 100 теоретических тарелок и отбирали 60% дистиллята с содержанием 99,9% 4-метилпентена-1.

При использовании в качестве катализатора димеризации калия на гранулированной окиси магния образуется продукт, содержащий 55% 4-метилпентена-1, 38% 4-метилпентена-2 и 7% прочих гексенов<sup>82</sup>. Аналогичную по составу смесь олефинов предлагается направлять на полимеризацию в присутствии AlBr<sub>3</sub> и применять полученный жидкий полимер в качестве специального электроизолятора и добавки к смазочным маслам<sup>83</sup>. Щелочные металлы на графите<sup>84</sup>, активированном угле<sup>85</sup>, саже<sup>86</sup>, окиси алюминия<sup>87</sup>, магниисиликате<sup>88</sup> и гидридах металлов<sup>89</sup> димеризуют пропилен в смеси метилпентенов различного состава. Регенерацию этих катализаторов проводят нагреванием до 200–300° в потоке водорода<sup>85, 86</sup>.

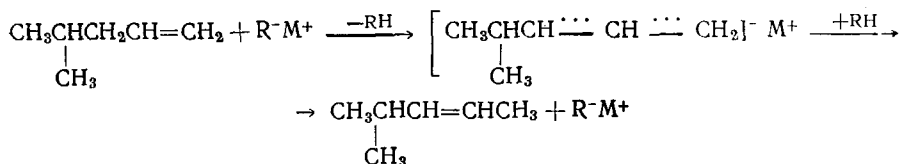
Механизм димеризации пропилена под влиянием щелочных металлов изучен Шоу с сотр.<sup>90</sup> Авторы полагают, что реакция протекает через образование на поверхности катализатора металлоорганических соединений с сильно полярной связью M—C (возможна частичная диссоциация с образованием карбанионов как кинетически независимых частиц):



Аллильный карбанион атакует молекулу пропилена. Образующийся изогексенильный карбанион, в отличие от аллильного, не стабилизирован за счет взаимодействия неподеленной пары электронов с двойной связью и, будучи весьма реакционноспособным, отрывает протон от следующей молекулы пропилена. В результате этих превращений образуется 4-метилпентен-1, и одновременно регенерируется аллильный карбанион:



Изомеризация 4-метилпентена-1 протекает через образование карбаниона с перемещением аллильного протона:

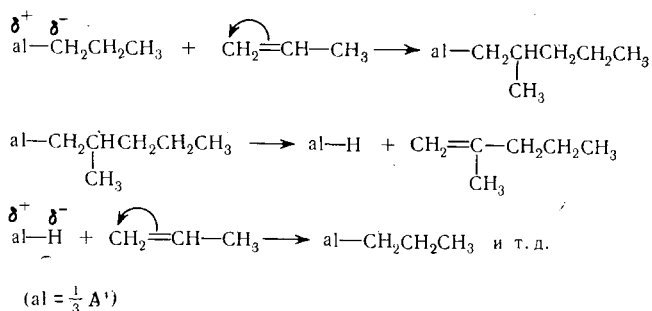


Наряду с щелочными металлами в качестве катализаторов димеризации применяют их производные: гидриды<sup>91-93</sup>, амиды<sup>94, 95</sup>, карбиды<sup>96</sup>. Условия реакции и состав продуктов, получаемых в присутствии этих катализаторов, близки к соответствующим показателям в случае применения щелочных металлов. Димеризацию пропилена под влиянием комплексов щелочных металлов с углеродом предложено использовать в качестве первой стадии в синтезе изопрена из пропилена<sup>97</sup>. Димер, содержащий ~65% 4-метилпентена-2, подвергают изомеризации в смесь 2-метилпентена-2 и 3-метилпентена-2 на алюмосиликатном катализаторе при 290°, с последующим пиролизом при 670°, времени контакта 0,5 сек. и разбавлении водяным паром в молярном отношении 1 : 5.

Алкильные производные щелочных металлов также катализируют димеризацию пропилена при температурах в интервале 40—225° и давлениях до 250 атм<sup>98</sup>. К этому же типу катализаторов можно отнести комплексные соединения общей формулы  $AMR_3$ , где А — щелочной металл, М — цинк, кадмий, олово или свинец, R — водород или углеводородный радикал<sup>99</sup>. Низкая активность этих катализаторов требует применения времени контакта до 20 час.<sup>99</sup>, что затруднительно для практической реализации процесса.

Таким образом, катализаторы на основе щелочных металлов и их производных димеризуют пропилен с высоким выходом целевого продукта, но требуют применения высокой температуры, давления и большого времени контакта, а также весьма чувствительны к примесям в сырье. По данным патентов<sup>65, 97</sup>, содержание воды в исходном пропилене не должно превышать 0,001%, метилацетилена и аллена — 0,02% и кислорода — 0,0005 вес. %\*.

в. *Металлоорганический синтез.* Димеризация пропилена по способу Циглера<sup>9</sup> под влиянием алюминийалкилов в качестве катализаторов приводит к образованию индивидуального 2-метилпентена-1. Отсутствие реакций изомеризации обуславливает образование 2-метилпентена-1 с выходом до 95%<sup>27</sup>:



Наряду с основной реакцией в небольшой степени протекает «аномальное» присоединение пропилена с образованием *n*-гексенов в количестве 5—6%. Селективность димеризации сильно зависит от температуры<sup>10, 11</sup>, давления и времени контакта<sup>10</sup>. Изучение кинетики димериза-

\* Недавно опубликовано сообщение<sup>139</sup> о том, что фирма Бритиш Петролеум Ко. осуществила производство 4-метилпентена-1 на полужаводской установке производительностью 2000 т в год, с передачей основного количества этого продукта фирме Ай-Си-Ай для получения полимеров. Среди других возможных направлений использования 4-метилпентена-1 отмечают димеризацию его в 2-изобутил-6-метилгептен-1 (под влиянием алюминийалкилов), окисление в метилизобутилкетон в присутствии хлористого палладия, автоокисление в эпокси спирты, изомеризацию в 2-метилпентен-2 и галогенирование<sup>139</sup>.



ции<sup>100, 101</sup> показало, что порядок реакции по пропилену близок к первому. Для энергии активации найдены значения 11,7<sup>100</sup> и 14 ккал/моль<sup>101</sup>.

Известно большое количество модификаций способа Циглера. Например, для повышения скорости димеризации пропилена применяли добавки боралкилов к катализатору<sup>102</sup>. С той же целью предлагали вводить добавки некоторых металлов, в частности алюминия, меди или серебра<sup>103</sup>, а также солей, таких, как хлорное железо<sup>104</sup>. Чтобы повысить выход димера пропилена, реакцию проводили в среде высококипящего органического растворителя<sup>105</sup> или поддерживали определенную линейную скорость реагентов в реакторе<sup>106</sup>. В качестве катализаторов употребляли также алюминийалкилы с добавками соединений никеля или платины<sup>107, 108</sup>. Интересен способ димеризации олефинов с внутренней двойной связью в присутствии алюминийалкила с добавлением 1—20 вес. % алюмосиликата, цеолита, силикагеля, активированной окиси алюминия или другого сокатализатора<sup>109</sup>.

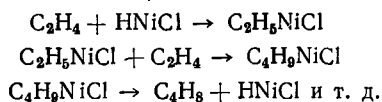
Димеризация пропилена по Циглеру используется в качестве первой стадии процесса получения изопрена из пропилена<sup>10, 11</sup>. Фирма «Гудьир», производящая 2-метилпентен-1 в промышленном масштабе, сообщала о проводимых ею исследованиях по применению димера пропилена в качестве исходного продукта для промышленного органического синтеза<sup>110</sup>. В нашей стране работа в данном направлении ведется в Ярославском технологическом институте<sup>111</sup>.

г. *Координационная димеризация.* В данном разделе рассматривается димеризация пропилена под влиянием комплексных металлоорганических катализаторов. Характерная особенность механизма действия этих катализаторов заключается в образовании в качестве промежуточных продуктов смешанных комплексов переходных металлов, содержащих олефиновые лиганды. Поэтому целесообразно называть димеризацию данного типа «координационной».

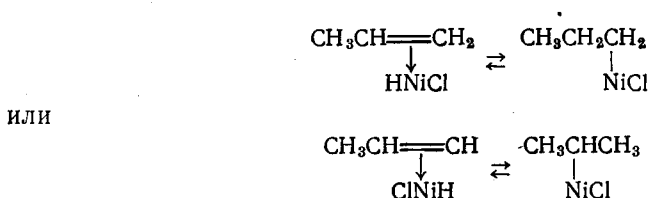
Комплексные катализаторы Циглера на основе алкилалюминийгалогенидов и соединений никеля обладают исключительно высокой активностью в димеризации пропилена при весьма мягких условиях реакции, что является важным их преимуществом перед рассмотренными выше типами катализаторов. Например, катализатор, полученный смешением 1 ммоль ацетилацетоната никеля, 45 ммоль сесквихлорида этилалюминия и 16 ммоль трифенилфосфина вызывает образование  $2,6 \cdot 10^5$  молей димера пропилена (выход 90%) в течение 2 час. при 60° и 10 атм в среде толуола<sup>19</sup>. Димер содержит 4-метилпентен-2 (37,0%), 2-метилпентен-2 (26,5%), 2-метилпентен-1 (17,4%), 4-метилпентен-1 (1,6%), 2,3-диметилбутен-1 (6%), 2,3-диметилбутен-2 (0,5%), гексен-2 (5,6%) и гексен-3 (5,6%)<sup>19</sup>. Димер пропилена, содержащий 75% метилпентенов и 20% *n*-гексенов, образуется в присутствии каталитической системы на основе  $\pi$ -аллилникельдиодида, бромистого алюминия и трифенилфосфина<sup>25</sup>. При замене трифенилфосфина на трициклогексилфосфин образуется димер, содержащий 67% диметилбутиенов и 31% метилпентенов<sup>25</sup>. Сообщалось, что катализаторы на основе  $\pi$ -аллилникельхлорида используются для димеризации пропилена на опытной установке в институте им. Макса Планка (Мюльгейм, ФРГ)<sup>20, 112</sup>. Для повышения активности катализатора и получения продуктов желаемой структуры добавляют триалкилфосфины к катализатору<sup>20</sup>. При 30—50° и 15 атм конверсия пропилена составляет 95%, избирательность по димеру 88%. Фирма «Лурги—Рургаз» запроектировала промышленную установку димеризации пропилена производительностью 80 000 т в год<sup>112</sup>. Основным продуктом этого производства должен быть 2,3-диметилбутен-2, который намечено использовать для получения 2,3-диметилбутадиена-1,3

и компонентов моторного топлива<sup>112</sup>. Димеризация этилена может быть осуществлена под влиянием *бис*-циклопентадиенилникеля<sup>113</sup>, а димеризация пропилена — под влиянием фосфиновых комплексов никеля в сочетании с кислотами Льюиса<sup>114</sup>.

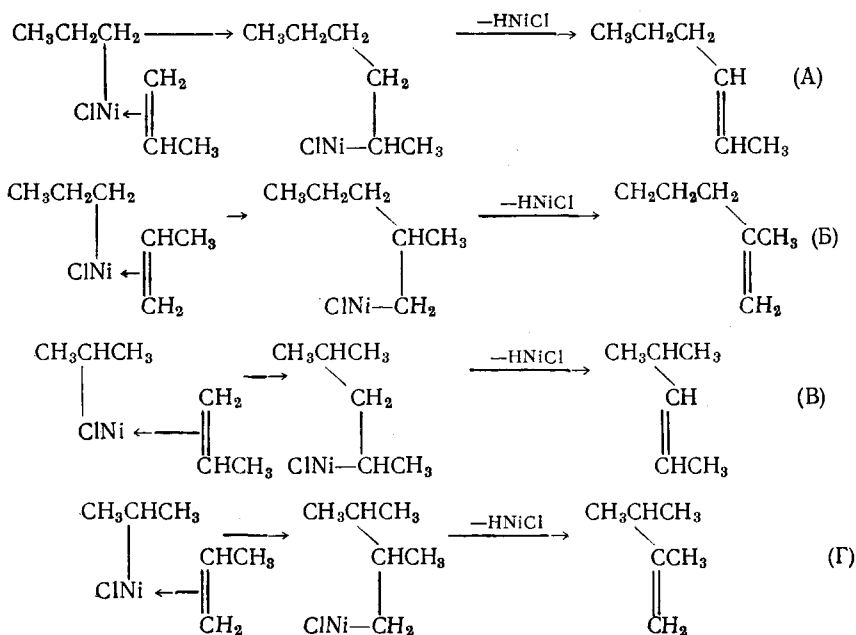
Высказано предположение, что активность комплексных катализаторов Циглера в димеризации олефинов<sup>23</sup> и родственных реакциях<sup>115</sup> обусловлена образованием комплексных гидридов и алкильных производных переходного металла, например  $\text{HNiCl}$ , координированного с алкилалюминийгалогенидом. Это позволило объяснить инициирование димеризации и регенерацию катализатора после каждого реакционного цикла<sup>115</sup>:



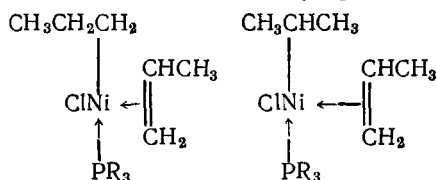
Позднее предложен более подробный механизм димеризации, позволяющий объяснить структуру димера пропилена и влияние третичных фосфинов на протекание реакции<sup>116</sup>. Возможны две конфигурации олефиновых лигандов в промежуточных  $\pi$ -комплексах, что приводит к образованию различных алкильных производных переходного металла:



Последующая координация второй молекулы олефина может дать четыре типа  $\pi$ -комплексов, приводящих к димерам различной структуры:



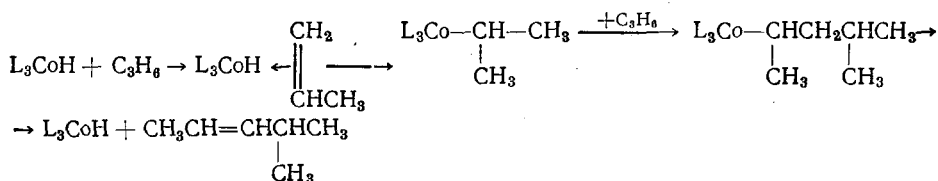
Направления (Б) и (Г) менее вероятны вследствие стерических затруднений при образовании исходных  $\pi$ -комплексов. Однако последние стабилизируются при добавлении в систему триалкилфосфинов <sup>117</sup>:



причем образующиеся в качестве первичных продуктов димеризации 2-метилпентен-1 и 2,3-диметилбутен-1 изомеризуются соответственно в 2-метилпентен-2 и 2,3-диметилбутен-2.

Комплексные катализаторы на основе алкилалюминийгалогенидов и солей никеля активны в изомеризации олефинов, которая протекает в условиях димеризации и определяет конечный состав продуктов реакции <sup>22, 118</sup>. Большое влияние на скорость димеризации пропилена оказывают примеси в исходном олефине <sup>24</sup>.

Димеризация пропилена под влиянием окиси кобальта, нанесенной на активированный уголь, также может быть отнесена к типу координационной, поскольку предложенный авторами <sup>6</sup> механизм реакции включает образование на поверхности катализатора  $\pi$ -комплексов и комплексных алкильных производных кобальта. Особенностью этого катализатора является образование в его присутствии значительного количества *n*-гексенов (50÷55%). Катализатор термически неустойчив, поэтому с повышением температуры выход димера снижается (при оптимальной температуре 85° конверсия составляет 72,7%). Примеси диеновых углеводородов вызывают необратимое отравление катализатора. Авторы полагают, что ответственным за катализ является комплексный гидрид кобальта, имеющий по крайней мере одно свободное координационное положение для образования  $\pi$ -комплекса с олефином <sup>6</sup>:



## 5. Димеризация бутенов и высших олефинов

Большинство катализаторов димеризации этилена и пропилена в принципе позволяет осуществить димеризацию олефинов  $\text{C}_4$  и выше. Однако почти все имеющиеся литературные данные касаются лишь кислотных катализаторов и алюминийорганических соединений, позволяющих получать димеры с практически приемлемыми выходами.

Получение димера изобутилена в присутствии кислотных катализаторов (с целью синтеза компонентов моторного топлива) известно давно и не требует специального обсуждения. Подобно изобутилену димеризуются высшие несимметричные диалкилэтилены, а также триалкилэтилены. Например, 2-метилпентен-1 в присутствии 70%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 50° в течение 30 мин. образует димер с выходом 80% в расчете на загруженный и 95% — на прореагировавший 2-метилпентен-1 <sup>111</sup>. Высокая селективность димеризации 2-метилпентена-1 и 2-метилпентена-2 наблюдалась в присутствии  $\text{H}_3\text{PO}_4$  на кизельгуре <sup>111</sup> и алюмосиликатного катализатора <sup>119</sup>. Отмечалось, что димер изогексенов выкипает в весьма узких



~70%). Изучение ИК и ЯМР спектров димера показало, что он состоит из 3-метилгептенов, 3,4-диметилгексенов и *n*-октенов с различным положением двойной связи <sup>126</sup>.

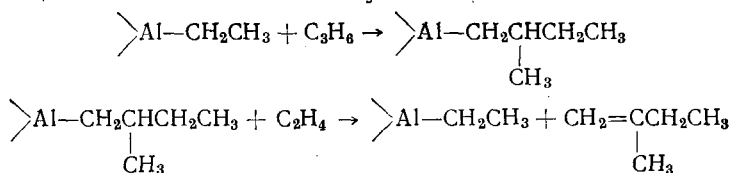
Димеризация бутенов и гексенов над катализатором окись кобальта на угле (13%) подробно изучена Шульцем с сотр. <sup>6</sup>. При 150° через 6 час. бутен-1 превращается с конверсией 13,6% в димер, содержащий 65,3% *n*-октенов, 34,4% 3-метилгептенов и 0,3% 3,4-диметилгексенов. Гексен-1 при 150° через 12 час. дает 18,6% продукта, который после гидрирования содержит 82,8% *n*-додекана, 14,8% 5-метилундекана и 2,4% 4-этилдекана <sup>6</sup>. Олефины с числом атомов углерода не менее 6 предложено подвергать димеризации в жидкой фазе при 30—40° над окисью алюминия, промотированной HF (1%), при временах контакта 10—20 мин. Димеры используются в производстве смазочных масел и спиртов, пригодных для синтеза пластификаторов <sup>127</sup>. Додецены получали димеризацией димера пропилена в присутствии гидрата фтористого бора <sup>128</sup> или комплекса <sup>129</sup> BF<sub>3</sub> · H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Интересен способ димеризации высших разветвленных олефинов в жидкой фазе при кратковременном воздействии радиации высокой интенсивности. Источником радиации могут быть ускоренные электроны, рентгеновские лучи, γ-лучи или излучение ядерных реакторов <sup>130</sup>. Данным способом был получен димер диизобутилена с выходом 74%. Механизм радиационной димеризации высших олефинов был предметом специального исследования <sup>131</sup>.

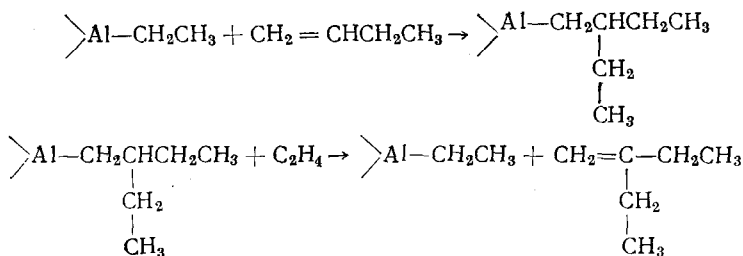
## 6. Содимеризация олефинов

При использовании в качестве сырья смеси олефинов может иметь место либо раздельная димеризация каждого из олефинов, либо соединение молекул разных олефинов. В последнем случае можно говорить о «содимеризации» олефинов. Большинство вышеописанных катализаторов позволяет осуществить содимеризацию этилена с пропиленом и другими олефинами.

Наибольший практический интерес в настоящее время представляет содимеризация этилена с пропиленом (или бутеном-1) по Циглеру <sup>9</sup> как основа для получения изопрена в промышленном масштабе <sup>12</sup>. Способ основан на реакциях присоединения пропилена к триэтилалюминию и последующего вытеснения 2-метилбутена-1 этиленом:



Аналогично получается 2-этилбутен-1 из этилена и бутена-1:



Процесс получения изопрена из этилена и пропилена через 2-метилбутен-1 описан в патенте <sup>132</sup>. Смесь 56,4 г триэтилалюминия и 12,6 г пропилена нагревали в автоклаве в течение 30—60 мин. при 130—140°, после охлаждения добавляли небольшое количество «коллоидального» никеля (в качестве сокатализатора стадии вытеснения), вводили 6,72 л этилена и проводили реакцию вытеснения, нагревая реакционную смесь при 160—170° в течение 2—3 час. Получали 20 г 2-метилбутена-1, который затем дегидрировали в изопрен при 700° на катализаторе  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ , с разбавлением паром в отношении 1 : 10. По данным другого патента <sup>133</sup> 2-метилбутен-1 можно получить с выходом ~90% содимеризацией этилена и пропилена в одну стадию в присутствии триизоамилалюминия при 125—135° и молярном отношении этилен : пропилен :  $(i\text{-C}_5\text{H}_{11})_3\text{Al}$ , равном 3 : 3 : 1. Интересен способ <sup>134</sup> одновременного получения 2-метилбутена-1 и 2-метилпентена-1 контактированием этилен-пропиленовой смеси с триэтилалюминием при 220—300° в течение 5—50 сек.

Гармонов и Чевычалова <sup>135</sup> предлагают проводить реакцию присоединения пропилена к триэтилалюминию при 120—180° и 40—50 атм, а реакцию вытеснения — при 20° и 15 атм в присутствии никеля (0,2% в расчете на алюминийалкил). Выход 2-метилбутена-1 достигает 80% на прореагировавший этилен. В работе Бабаева <sup>136</sup> изучены некоторые закономерности содимеризации олефинов в присутствии триизобутилалюминия. Автор пытался осуществить содимеризацию этилена с пропиленом в одну стадию, однако выход изоамилена не превышал 30%. В случае содимеризации этилена с бутеном-1 при 225° образуется  $\text{C}_6$ -фракция с выходом 30%, содержащая 2-этилбутен-1 в количестве до 90% <sup>136</sup>. Необходимо отметить, что 2-этилбутен-1 можно использовать для получения изопрена изомеризацией в 3-метилпентен-2 с последующим пиролизом <sup>10</sup>.

Пентены нормального строения образуются в качестве основного продукта при содимеризации этилена с пропиленом в присутствии щелочных металлов на носителях <sup>79, 91, 137</sup>. Например, при использовании в качестве катализатора калия на тальке при 115° получают из этилена и пропилена продукт, содержащий 70% пентена-1, 26% пентена-2 и 4% гексенов <sup>137</sup>. Этилен и изобутилен при содимеризации на катализаторе  $\text{Na/K}_2\text{CO}_3$  дают смесь 2-метилпентена-1 и 2-метилпентена-2 в различных соотношениях. В содимере, полученном из этилена и бутена-1 при аналогичных условиях, содержится 52% 3-метилпентена-1, 21% 3-метилпентена-2 и 27% *n*-гексенов. Из этилена и бутена-2 образуется продукт следующего состава: 3-метилпентен-1 (47%), 3-метилпентен-2 (16%), гексен-2 (32%), гексен-3 (5%) <sup>79</sup>. Продукт содимеризации этилена с бутеном-2 предложено использовать для получения изопрена <sup>138</sup>.

Под влиянием комплексных металлоорганических катализаторов протекают как отдельные превращения олефинов, так и их содимеризация <sup>22</sup>. При пропускании смеси этилена с пропиленом (1 : 1) через раствор катализатора, состоящего из диизобутилалюминийхлорида и олеата никеля ( $\text{Al} : \text{Ni} = 100$ ), при 25° и 1 атм образуется 23% бутенов, 43% пентенов, 22% гексенов и 12% высших углеводородов. Фракция пентенов содержит 60,7% пентена-2, 35,3% 2-метилбутена-2, 2,6% 2-метилбутена-1 и 1,4% пентена-1 <sup>22</sup>. Близкий состав продуктов наблюдается при использовании в качестве катализатора окиси кобальта на угле <sup>7</sup>. В этом случае образуется 40% пентенов, содержащих ~80% пентена-2.

Описана содимеризация этилена с пропиленом под влиянием хлорида родия в спиртовом растворе при 60° и 1000 атм, в течение 16 час. <sup>51</sup>. Продукт представляет собой смесь пентенов и гексенов. При аналитическом гидрировании  $\text{C}_5$ -олефинов были получены примерно равные количества *n*-пентана и 2-метилбутана.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Шмерлинг, Катализ в органической химии, ИЛ, М., 1953, стр. 62.
2. Я. Т. Эйдуc, К. В. Пузицкий, Усп. химии, **23**, 986 (1954).
3. F. E. Shephard, J. J. Rooney, C. Kemball, J. Catalysis, **1**, 379 (1962).
4. Chemical Week, **88**, № 18, 73, 78 (1961).
5. C. Schuster, Ztschr. Electrochem., **38**, 614 (1932).
6. R. G. Schultz, J. M. Schuck, B. S. Wildi, J. Catalysis, **6**, 385, 419 (1966).
7. R. G. Schultz, Там же, **7**, 286 (1967).
8. R. M. Schramm, Ам. пат. 2986588 (30.05.1961); С. А., **56**, 319 (1962).
9. K. Ziegler, H. Gellert, Ам. пат. 2695327 (23.11.1954); С. А., **50**, 1073 (1956).
10. C. J. Baas, J. C. Vlugter, Brennstoff-Chemie, **45**, 161, 258, 295, 321 (1964).
11. В. Ш. Фельдблюм, Канд. диссерт. МХТИ им Д. И. Менделеева, М., 1965.
12. M. Sudzuki, J. Fuel. Soc. Japan, **41**, 114 (1962).
13. И. М. Черникова, Канд. диссерт., ВНИИОЛЕФИН, Баку, 1967.
14. Ам. пат. 2969408 (24.01.1961); С. А., **55**, 16009 (1961).
15. И. Я. Тюръяев, В. Ш. Фельдблюм, Л. Д. Кононова, Г. П. Комиссарова, Авт. свид. СССР 216697, бюлл. изобр., **1968**, № 15, 29.
16. Б. А. Григорович, Е. Е. Чехов, В. Ш. Фельдблюм, Н. И. Гаврилова, Авт. свид. СССР 201382; Бюлл. изобр. **1967**, № 18, 31.
17. И. Я. Тюръяев, В. Ш. Фельдблюм, Л. Д. Кононова, Г. П. Комиссарова, Б. А. Григорович, Т. С. Боднарчук, Франц. пат. 1420952 (2.11.1965); англ. пат. 1051564 (14.12.1966); итал. пат. 749336 (15.02.1967); С. А., **65**, 13539 (1966).
18. Франц. пат. 1385503 (15.01.1965); С. А., **62**, 14496 (1965).
19. J. Ewers, Angew. Chem., **78**, 593 (1966).
20. G. Wilke, B. Bogdanovic, и др. Angew. Chem., **78**, 157 (1966).
21. J. Chauvin, N. H. Phung, N. Geuchard, G. Lefebvre, Bull. soc. chim. France, **1966**, 3223.
22. В. Ш. Фельдблюм, Н. В. Обещалова, А. И. Лещёва, ДАН, **172**, 111 (1967).
23. В. Ш. Фельдблюм, Н. В. Обещалова, ДАН, **172**, 368 (1967).
24. В. Ш. Фельдблюм, Н. В. Обещалова, А. И. Лещёва, Т. И. Баранова, Нефтехимия, **7**, 379 (1967).
25. Голл. заявка № 6601770 (15.08.1966); С. А., **67**, 2738 (1967).
26. Б. А. Долгопосок, Е. Н. Кропачева, Е. К. Хренникова, Е. П. Кузнецова, К. Г. Голодова, ДАН, **135**, 847 (1960).
27. Аллюминийорганические соединения, ИЛ, М., 1962, стр. 93, 170, 235.
28. H. A. Cheney, S. H. McAllister, E. B. Fountain, J. Anderson, W. H. Peterson, Ind. Eng. Chem., **42**, 2580 (1950).
29. С. Я. Пшежецкий, А. Т. Гладышев, ЖФХ, **15**, 333 (1941).
30. J. P. Hogan, R. L. Banks, W. C. Lanning, A. Clark, Ind. Eng. Chem., **47**, 752 (1955).
31. V. C. F. Holm, R. C. Bailey, A. Clark, Ind. Eng. Chem., **49**, 250 (1957).
32. Я. Т. Эйдуc, Б. К. Нефедов, Нефтехимия, **1**, 786 (1961).
33. H. Uchida, H. Imai, Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 989 (1962).
34. A. Takahashi, N. Mogi, H. Takahama, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **66**, 1472 (1963).
35. И. И. Письман, М. А. Далин, Г. В. Васильковская, Азерб. хим. ж., **1964**, № 3, 69.
36. З. С. Калашникова, А. Т. Меняйло, А. М. Сладков, Труды НИИСС, 1960 г., вып. 2, стр. 262.
37. И. М. Черникова, И. И. Письман, М. А. Далин, Азерб. хим. ж., **1965**, № 6, 35.
38. И. И. Письман, И. М. Черникова, М. А. Далин, П. К. Тактаров, Ю. А. Агаджанов, Хим. пром., **1967**, № 5, 328.
39. Японск. пат. 12602 (4.07.1964); РЖХим., **1966**, 21Н18.
40. Итал. пат. 586452 (22.10.1957); С. А., **56**, 7608 (1962).
41. Ам. пат. 2943125 (28.06.1960); С. А., **54**, 25746 (1960).
42. Бельг. пат. 634232 (4.11.1963); С. А., **61**, 4211 (1964).
43. G. Hata, Chem. a. Ind., **1965**, 223.
44. Англ. пат. 896822 (16.05.1962); С. А., **57**, 13606 (1962).
45. Ам. пат. 3168590 (2.02.1965); С. А., **62**, 9006 (1965).
46. Н. Гейлорд, Г. Марк, Линейные и стереорегулярные полимеры, ИЛ, М., 1962, стр. 107.
47. J. T. Gemert, P. R. Wilkinson, J. Phys. Chem., **68**, 645 (1964).
48. Голл. пат. 294637 (26.04.1965); С. А., **63**, 14698 (1965).
49. Пат. ФРГ 1193934 (3.06.1965); С., **1965**, № 52, 2884.

50. I. Kusunoki, R. Katsuno и др. Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 2021 (1966).
51. T. Alderson, E. L. Jenner, R. V. Lindsey, J. Am. Chem. Soc., **87**, 5638 (1965).
52. R. Cramer, Там же, **87**, 4717 (1965).
53. W. O. Haag, H. Pines, Там же, **82**, 387, 2488 (1960).
54. Ам. пат. 3246046 (12.04.1966); С. А., **64**, 19409 (1966).
55. Англ. пат. 935288 (28.08.1963); С. А., **61**, 4212 (1964).
56. Англ. пат. 933235 (8.08.1963); С. А., **60**, 408 (1964).
57. И. Н. Назаров, Е. И. Клабуновский, Н. А. Кравченко, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 73.
58. Голл. пат. 105779 (15.08.1963); РЖХим., **1965**, 4Н1.
59. Ам. пат. 3133127 (12.05.1964); С. А., **61**, 4212 (1964).
60. Англ. пат. 824917 (9.12.1959); С. А., **54**, 7557 (1960).
61. Англ. пат. 868945 (25.05.1961); С. А., **56**, 1342 (1962).
62. Ам. пат. 3185745 (25.05.1965); С. А., **63**, 4160 (1965).
63. Ам. пат. 3255272 (7.06.1966); С. А., **65**, 3743 (1966).
64. Голл. заявка № 6402584 (14.09.1964); С. А., **62**, 5190 (1965).
65. Бельг. пат. 616564 (15.05.1962); С. А., **58**, 2369 (1963).
66. Англ. пат. 912822—912825 (12.12.1962); РЖХим., **1963**, 18П104—18П107.
67. Англ. пат. 978590 (23.12.1964); С., **1966**, № 37, 2603.
68. Англ. пат. 1011354 (24.11.1965); С., **1967**, № 31, 2515.
69. Англ. пат. 1012077 (8.12.1965); С., **1967**, № 31, 2516.
70. Франц. пат. 1315324 (19.04.1963); С., **1966**, № 47, 2639.
71. J. Wilkes, Препринт доклада на VII Междунар. нефтяном конгрессе, Мехико, апрель 1967 г.
72. Rubb. Plast. Age, **46**, 499 (1965).
73. Японск. пат. 12905 (8.07.1964); РЖХим., **1966**, 21Н17.
74. Японск. пат. 19622 (11.09.1964); РЖХим., **1966**, 23Н20.
75. Японск. пат. 20373 (10.09.1965); С. А., **63**, 16211 (1965).
76. Ам. пат. 3219723 (23.11.1965); С. А., **64**, 3347 (1966).
77. Бельг. пат. 611534 (14.06.1962); С. А., **57**, 12796 (1962).
78. И. И. Письман, М. А. Далин, В. Р. Аншелес, Г. В. Васильковская, И. И. Вавилова, ДАН, **179**, 608 (1968).
79. Франц. пат. 1357252 (3.04.1964); С. А., **62**, 9007 (1965).
80. Франц. пат. 1343359 (15.11.1963); С. А., **60**, 9145 (1964).
81. Англ. пат. 991705 (12.05.1965); РЖХим., **1966**, 9Н14.
82. Голл. заявка 6402598 (14.09.1964); С. А., **62**, 6393 (1965).
83. Голл. заявка 6509224 (9.03.1966); С. А., **65**, 559 (1966).
84. Бельг. пат. 613324 (15.02.1962); С. А., **57**, 16395 (1962).
85. Ам. пат. 2881234 (7.04.1959); С. А., **53**, 14494 (1959).
86. Бельг. пат. 618384 (27.12.1962); С. А., **59**, 11246 (1963).
87. Франц. пат. 1333442 (26.07.1963); С. А., **60**, 1584 (1964).
88. Франц. пат. 1385650 (15.01.1965); С. А., **62**, 13043 (1965).
89. Ам. пат. 3275706 (27.09.1966); С. А., **66**, 10555 (1967).
90. A. W. Shaw, C. W. Bittner, W. V. Bush, G. Holzman, J. Org. Chem., **30**, 3286 (1965).
91. Бельг. пат. 629861 (15.07.1963); С. А., **60**, 14384 (1964).
92. Японск. пат. 26826 (25.11.1964); РЖХим., **1967**, 14Н16.
93. Франц. пат. 1356267 (7.04.1964); С. А., **61**, 4211 (1964).
94. Англ. пат. 917358 (6.02.1963); С. А., **58**, 2645 (1963).
95. Ам. пат. 3148157 (8.09.1964); С. А., **61**, 15973 (1964).
96. Ам. пат. 3084206 (15.03.1961); Off. Gaz., **789**, 243 (1963).
97. Англ. пат. 912826 (12.12.1962); РЖХим., **1964**, 3Н21.
98. Англ. пат. 933700 (8.08.1963); С. А., **60**, 2749 (1964).
99. Англ. пат. 914144 (28.12.1962); С. А., **59**, 444 (1963).
100. C. J. V a a s, De Synthese van Isopreen uit Propen, Delft, 1963.
101. В. Ш. Фельдблюм, Л. Д. Мясникова, А. М. Кутьин, С. И. Крюков, М. И. Фарберов, Нефтехимия, **5**, 493 (1965).
102. Ам. пат. 3009972 (25.09.1959); С. А., **56**, 8559 (1962).
103. Ам. пат. 2871276 (27.01.1959); С. А., **53**, 16595 (1959).
104. Англ. пат. 824002 (25.11.1959); С. А., **54**, 6548 (1960).
105. Англ. пат. 853187 (2.11.1960); С. А., **55**, 23341 (1961).
106. Англ. пат. 876680 (6.09.1961); С. А., **57**, 8435 (1962).
107. Ам. пат. 3104269 (17.09.1963); С. А., **59**, 14181 (1963).
108. Пат. ФРГ 1178419 (24.09.1964); С. А., **61**, 15973 (1964).
109. Франц. пат. 1380349 (27.11.1964); С. А., **62**, 13044 (1965).
110. Chem. Eng. News, **41**, № 39, 1 (1963).
111. С. И. Крюков, М. И. Фарберов, Ж. прикл. химии, **35**, 2319 (1962).



112. B. Bogdanovic, G. Wilke, Препринт доклада на VII Междун. нефтяном конгрессе, Мехико, апрель 1967 г.
113. M. Tsutsui, T. Koyano, J. Polymer. Sci., A—1, 5, 682 (1967).
114. G. Hata, A. Miyake, Chem. a. Ind., 1967, 921.
115. В. Ш. Фельдблюм, Н. В. Обещалова, в сб. Каталитические реакции в жидкой фазе (Тр. 2-й Всес. конф., Алма-Ата, 1967 г., стр. 515).
116. Н. В. Обещалова, В. Ш. Фельдблюм, Н. М. Пашенко, ЖОрХ, 6, 1014 (1968).
117. В. Ш. Фельдблюм, Препринт № 15 доклада на IV Междун. конгрессе по катализу, М., 1968.
118. Н. В. Обещалова, В. Ш. Фельдблюм, М. Е. Баснер, В. С. Дзюбч ЖОрХ, 4, 574 (1968).
119. В. Ш. Фельдблюм, С. И. Крюков, М. И. Фарберов, Л. В. Головки, И. Я. Тюреев, А. Г. Панков, Нефтехимия, 3, 20 (1963).
120. Ю. Г. Осокин, В. Ш. Фельдблюм, С. И. Крюков, В. Д. Ложилова, О. П. Яблонский, Н. М. Пашенко, А. Ф. Москвин, А. Г. Панков, Там же, 7, 871 (1967).
121. Н. Г. Полянский, Э. Ф. Цехмистер, Там же, 4, 262 (1964).
122. А. М. Сладков, Л. К. Лунева, В. И. Чернов, И. Я. Явич, Тр. НИИСС, 1960 г., вып. 2, стр. 276.
123. А. М. Сладков, Л. К. Лунева, В. И. Чернов, Б. А. Смирнов, Тр. НИИСС, 1961, вып. 4, стр. 38.
124. K. Ziegler, K. Zosel, Англ. пат. 775384 (22.05.1957); С. А., 52, 12893 (1958).
125. Ам. пат. 3009972 (25.09.1959); С. А., 56, 8559 (1962).
126. В. Ш. Фельдблюм, А. И. Лешева, Н. В. Обещалова, О. П. Яблонский, Н. М. Пашенко, Нефтехимия, 8, 533 (1968).
127. Ам. пат. 3098884 (23.07.1963); С. А., 60, 2751 (1964).
128. Англ. пат. 887590 (17.01.1962); С. А., 56, 12739 (1962).
129. Пат. ФРГ 1189985 (1.04.1965); С. А., 63, 491 (1965).
130. Франц. пат. 1241712 (16.08.1960); РЖХим., 1961, 19Л36.
131. P. C. Chang, N. C. Yang, C. D. Wagner, J. Am. Chem. Soc., 81, 2060 (1959).
132. Япон. пат. 2662 (20.04.1959); С. А., 53, 18862 (1959).
133. Япон. пат. 1362 (18.07.1958); РЖХим., 1964, 15Н13.
134. Англ. пат. 976930 (18.09.1962); Abridg. Spec., C4—C5, XIII—15 (1966).
135. И. В. Гармонов, К. К. Чевычалова, Авт. свид. СССР № 117460 (6.02.1959); РЖХим., 1960, 10258.
136. О. Н. Бабаев, Канд. диссерт., АЗИНЕФТЕХИМ им. М. Азизбекова, Баку, 1966.
137. Ам. пат. 3095461 (25.06.1963); РЖХим., 1965, 5Н10.
138. Голл. заявка № 6601649 (10.08.1966); С. А., 66, 2172 (1967).
139. J. K. Hambling, R. P. Northcott, Rubber. Plast. Age, 49, 224 (1968).

Научно-исследовательский институт  
мономеров для СК, Ярославль