

УДК 547.257

**О РЕАКЦИЯХ ГИДРО-ДЕГИДРОПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
И ИЗОМЕРИЗАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
НПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ**

*Б. А. Кренцель*

Рассмотрено влияние гидро-дегидрополимеризации, открытой С. С. Наметкиным с сотрудниками при изучении реакций полимеризации непредельных углеводородов с помощью серной кислоты и хлористого алюминия. Показана роль этого явления в исследовании процессов олигомеризации и полимеризации олефинов под влиянием различных катализаторов. Проанализированы исследования в области мономер-изомеризационной полимеризации олефинов.

Библиография — 50 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1461
II. Гидро-дегидрополимеризация олефинов под действием серной кислоты и хлористого алюминия . . . . .	1462
III. Перераспределение водорода при превращениях непредельных углеводородов на алюмосиликатных и других катализаторах . . . . .	1464
IV. Олигомеризация олефинов на соединениях переходных металлов . . . . .	1466
V. Мономер-изомеризационная полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах . . . . .	1467

**I. ВВЕДЕНИЕ**

Процессы образования полимеров при взаимодействии непредельных углеводородов с серной кислотой, хлористым алюминием и другими кислотными реагентами издавна привлекают внимание химиков от Бутлерова до наших дней. Уже на протяжении ста лет вопросам полимеризации непредельных углеводородов посвящается ежегодно много сотен статей в различных химических журналах. Еще Бутлеров<sup>1</sup> показал, что под действием серной кислоты на непредельные углеводороды происходит полимеризация углеводородов с образованием более высокомолекулярных непредельных соединений. В дальнейшем реакция полимеризации непредельных углеводородов разной структуры и ряда их производных послужила объектом многочисленных исследований в различных направлениях. Однако до сих пор многие стороны процесса катализитической полимеризации олефинов, в частности, катионной, остаются неясными.

В данной статье мы не могли поставить себе задачей рассмотрение всего многообразия процессов полимеризации олефинов под действием кислотных катализаторов. Этим вопросам посвящена не одна монография и много обзорных статей<sup>2, 3, 4</sup>.

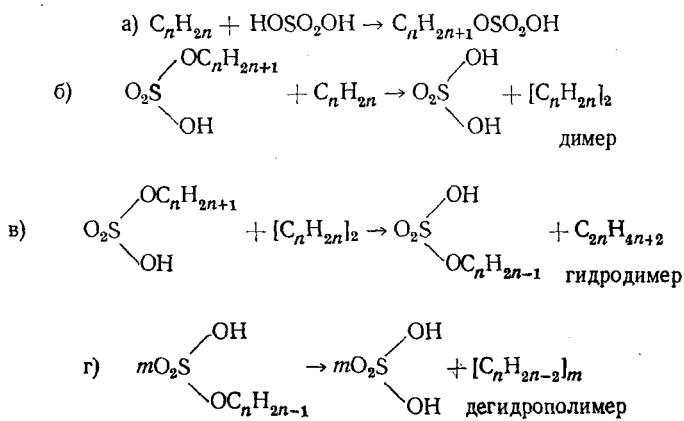
Настоящий номер «Успехов химии» посвящен памяти С. С. Наметкина, результаты исследований которого в области превращений непредельных углеводородов под влиянием серной кислоты и хлористого алюминия привели к открытию новой реакции, названной им гидро-дегидрополимеризацией. Кроме того, особое внимание обращено на мо-

номер-изомеризационную полимеризацию, как пример многообразия направлений в реакциях полимеризации олефинов. Показано, что работы С. С. Наметкина в области полимеризации являются результатом также нетривиального подхода к рассмотрению особенностей известной химической реакции.

## II. ГИДРО-ДЕГИДРОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ И ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ

Занявшись исследованием реакции превращения непредельных углеводородов под воздействием серной кислоты, Наметкин<sup>2</sup> обнаружил некоторую аномалию, заключающуюся в одновременном образовании продуктов полимеризации, содержащих углеводороды не только непредельного, но и предельного характера<sup>5</sup>. Он пришел к заключению, что это является результатом сопряженного протекания реакций полимеризации, гидрирования и дегидрирования.

В результате образуются полимеры предельного характера — гидрополимеры. В общем виде процесс кислотной полимеризации непредельных углеводородов в этом случае может быть выражен следующей схемой<sup>5</sup>



Правильность этой схемы была доказана исследованием состава промежуточных и конечных продуктов реакции.

Позже в лаборатории С. С. Наметкина при изучении некоторых закономерностей синтеза изопропилового спирта было показано, что реакция гидро-дегидрополимеризации протекает в процессе сернокислотной гидратации пропилена<sup>1</sup> в изопропиловый спирт<sup>6</sup>. Реакция гидро-дегидрополимеризации происходит под влиянием не только серной кислоты, но и других катализаторов. В работах Наметкина, Абакумовской, Руденко<sup>7</sup> была детально изучена реакция гидро-дегидрополимеризации, при взаимодействии непредельных углеводородов, в частности этилена, амилена и др., с хлористым алюминием. Авторы обратили внимание на то, что действие хлористого алюминия осложняется процессами частичной деструкции углеводородов. В дальнейшем Наметкин с сотрудниками показали, что явление гидро-дегидрополимеризации наблюдается для широкого круга непредельных углеводородов, относящихся к различным классам. Так, было экспериментально доказано<sup>8</sup>, что при воздействии хлористого алюминия на циклогексен образуются продукты, возникновение которых объяснимо на основе представления о гидро-дегидрополимеризации непредельных углеводородов. Среди продук-

тов превращения циклогексена под влиянием хлористого алюминия были обнаружены<sup>8</sup> два относительно высокомолекулярных углеводорода — непредельный пентамер циклогексена (тетрациклогексилциклогексен) и тетрациклогексилбензол. Описывая этот крайне любопытный экспериментальный факт, С. С. Наметкин указывал, что «ближайший механизм образования ароматики и равным образом сопутствующих нафтенов остается пока недостаточно ясным, и для освещения путей их образования необходимы дальнейшие исследования».

Гидрополимеризация непредельных углеводородов позже была изучена Наметкиным на примере изопропилэтилена, взаимодействующего с моногидратом серной кислоты<sup>9</sup>.

Приведенные данные дают основание считать, что открытые Наметкиным с сотрудниками новые явления в полимеризационных превращениях непредельных углеводородов под влиянием серной кислоты или хлористого алюминия, имеют общий характер. Эти явления имели существенное значение для понимания ряда сложных реакций, связанных с процессами получения из непредельных углеводородов ряда технически важных продуктов (в частности, компонентов некоторых смазочных масел).

Следует иметь в виду, что при использовании в качестве катализатора хлористого алюминия практически всегда полимеризация осложняется деструктивными эффектами, приводящими к образованию в продуктах реакции соединений с числом углеродных атомов, не кратным числу атомов углерода в молекуле исходного олефина.

В более поздней работе сотрудников Наметкина<sup>10</sup> было показано, что имеют место интересные превращения циклопентена под влиянием  $AlCl_3$ . Впервые было установлено образование из циклопентена спироциклогекана. Было высказано предположение, что при полимеризации циклопентена вначале он димеризуется, а затем одно кольцо димера расширяется в шестичленное (за счет углеродного атома второго кольца). Таким же образом образуются три-, тетра- и гексамеры. К сожалению, прямых доказательств предполагаемого механизма<sup>1</sup> в то время нельзя было привести. В систематическом обобщении ряда экспериментальных исследований Руденко<sup>11</sup> указывает, что реакции образования гидрополимеров из ряда олефинов под влиянием хлористого алюминия протекают за счет перераспределения атомов водорода между углеводородами, образующими комплекс с катализатором и полимерами. Донорами водорода являются каталитические комплексы, что экспериментально подтверждается высокой степенью их насыщенности.

В цитируемых выше работах Наметкин, критически рассматривая опубликованные к тому времени данные по полимеризации непредельных углеводородов, указывает на неправильность предлагаемого деления процессов полимеризации на термические и каталитические. Он считает, что единственным правильным признаком для классификации полимеризационных превращений непредельных углеводородов является состав образующихся продуктов. С этих позиций Наметкин предложил следующую классификацию процессов полимеризации<sup>6</sup>.

1. Полимеризация, т. е. образование из непредельных углеводородов непредельных же димеров, тримеров и т. п., как это впервые наблюдал Бутлеров. Полимеризация может протекать как при низких температурах под влиянием различных катализаторов (разбавленная серная кислота, хлористый цинк и т. п.), так и при высоких давлениях и температурах (термически или каталитически, в частности, в присутствии фосфорной кислоты).

2. Гидро- и дегидрополимеризация непредельных углеводородов отличается от полимеризации образованием гидрополимеров предельного характера и одновременно продуктов глубокой дегидрогенизации непредельных углеводородов. Одновременное протекание реакций образования этих продуктов дает возможность сбалансировать суммарное количество водорода, участвующего в реакциях.

Алкены изостроения отличаются меньшей способностью к гидрополимеризации по сравнению с прямочепочными. Тем не менее в таких технически важных процессах, как полимеризация изобутилена, иногда приходится считаться с эффектами, связанными с протеканием гидро-дегидрополимеризации.

Одним из важных продуктов, получаемых из изобутилена, являются специальные добавки к синтетическим маслам. Работа<sup>12</sup> выполненная под руководством С. С. Наметкина — одна из самых первых работ в этой области. Было установлено, что при полимеризации изобутилена в условиях низких температур ( $-78^{\circ}$ ) в присутствии  $AlCl_3$  (3%) образуется каучукоподобный полимер с молекулярной массой  $20-30 \cdot 10^3$ ; авторы назвали его суперолом. В настоящее время существует несколько способов получения полизобутилена, получивших практическое применение. Рассмотрение их выходит за рамки данной статьи.

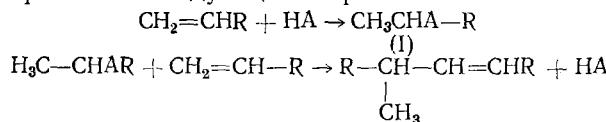
Впоследствии было обнаружено, что реакция гидро-дегидрополимеризации осуществляется и на других катализаторах. В одной из первых монографий по каталитической полимеризации олефинов в моторное топливо<sup>13</sup> указывается, что каталитическая полимеризация олефинов в присутствии фосфорной кислоты при достаточно высоких температурах (до  $300^{\circ}$ ) сопровождается гидро-дегидрополимеризацией, в результате которой наряду с непредельными соединениями получаются и насыщенные, в том числе циклические, углеводороды.

### III. ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА ПРИ ПРЕВРАЩЕНИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ И ДРУГИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

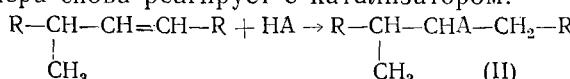
В 40-50-х годах внимание исследователей особо привлекло изучение превращений углеводородов на алюмосиликатных катализаторах, которые приобрели исключительно важное промышленное значение в процессах крекинга нефтепродуктов. Алюмосиликатные катализаторы послужили и продолжают служить объектами тысяч публикаций и мы, естественно, не ставили здесь задачи дать, хотя бы частичный обзор этих работ. Здесь следует обратить внимание читателя лишь на некоторые из работ, в которых была установлена определенная общность в механизме действия кислотных и алюмосиликатных катализаторов и обнаружено протекание на последних реакции гидро-дегидрополимеризации углеводородов.

К таким работам относится исследование Петрова и Фроста<sup>14</sup>. По своему замыслу эта работа в известной степени является продолжением классических исследований Лебедева с сотрудниками<sup>15</sup>, впервые обратившими внимание на эффект перераспределения водорода при превращении непредельных углеводородов на флоридине (работа проводилась на дизобутилене и дизоамилене). Петров и Фрост поставили своей задачей изучение зависимости перераспределения водорода на алюмосиликате от структуры исходного углеводорода. Они установили, что выход предельных продуктов реакции, образующихся в результате гидро-дегидрополимеризации в ряду линейных олефинов, увеличивается с ростом длины цепи углеводорода. Циклоолефины не подчиняются этой закономерности.

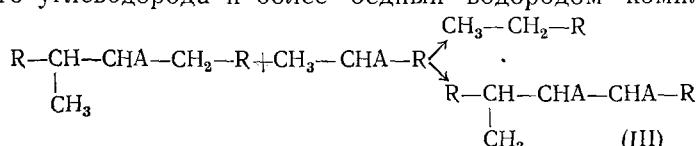
Алюмосиликат может быть представлен в виде  $(\text{AlSiO}_4)_n$  или сокращенно НА (т. е. это соединение аналогично неорганической кислоте), способного обменивать атомы водорода на Н-атомы реагирующих с ним углеводородов. С этих позиций полимеризация (например, гексена-1) может протекать следующим образом:



Это полная аналогия бутлеровской полимеризации. Молекула образованного димера снова реагирует с катализатором:



При взаимодействии комплексов (II) и (I) образуется молекула парафинового углеводорода и более бедный водородом комплекс (III).



Этот процесс может повторяться. В среднем каждая молекула может дать 3—4 молекулы водорода на насыщение мономера. Это находится в соответствии с экспериментальными данными других авторов<sup>16</sup>.

Башилов<sup>17</sup> детально изучил гидрополимеризацию фракций C<sub>5</sub>—C<sub>6</sub> в присутствии алюмосиликатных катализаторов. Экспериментально было показано, что повышение температуры превращения амиленов до 225—250° благоприятно сказывается на интенсивность протекания реакции гидрополимеризации. Дальнейшее повышение температуры вызывает усиление процессов крекинга. Скорость реакции перераспределения атомов водорода и гидрирования конечных продуктов реакции приблизительно одинакова<sup>1</sup> у олефинов C<sub>5</sub> и C<sub>6</sub>.

Приведенные экспериментальные данные характеризуют общее принципиальное значение изученных С. С. Наметкиным с сотрудниками реакций гидро-дегидрополимеризации олефинов на кислотных катализаторах.

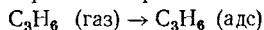
Полимеризация олефинов под действием кислотных катализаторов протекает по катионному механизму, при реализации которого на практике обычно константа скорости роста цепи несоизмеримо меньше константы скорости ее обрыва или передачи. Это чрезвычайно важное обстоятельство исключает пока возможность получения в результате катионной полимеризации высокомолекулярных продуктов. Поэтому катионная полимеризация олефинов представляет практический интерес для получения низкомолекулярных полимеров от димеров до олигомеров с молекулярной массой порядка нескольких сотен или тысяч. Эти олигомеры имеют существенное значение в различных отраслях химической и нефтехимической промышленности — получение полимер-бензинов, смазочных масел и присадок к ним, исходного сырья для синтетических моющих средств и др. Таким образом, изучение общих закономерностей и особенностей полимеризации олефинов различной структуры представляет не только научный, но и большой практический интерес. Это определяет внимание исследователей к изучению процессов полимеризации олефинов и ряда их производных под воздействием различных кислотных катализаторов. Несмотря на многочисленные ра-

боты, посвященные этим исследованиям, все еще существует много «белых пятен» в представлениях о механизме катионной полимеризации. ПIONерские же исследования С. В. Лебедева и С. С. Наметкина до сего времени не потеряли своей научной значимости.

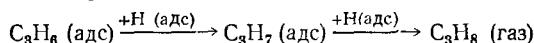
Работы, содержащие экспериментальные данные, подтверждающие эффект гидро-дегидрополимеризации при ряде каталитических превращений непредельных углеводородов, появляются и в последние годы. Так, сравнительно недавно были опубликованы результаты изучения превращения олефинов, циклопропенов, диолефинов и ацетилена в присутствии  $\text{MoO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>18</sup>. Автор этой работы обратил внимание на эффекты самогидрирования сопровождающих процессы олигомеризации и изомеризации. Он установил, что в заметных количествах образуются соединения более насыщенные, чем молекула исходного углеводорода. Было показано, что из олефинов, в том числе и циклопропенов, образуются алканы. Автор исследования предполагает, что значительное количество образующегося водорода и продуктов гидрирования, найденное в продуктах реакции, свидетельствует о протекании на поверхности катализатора реакции дегидрирования исходных углеводородов и последующего гидрирования образующихся непредельных продуктов полимеризации.

Предложена следующая схема, удовлетворительно объясняющая экспериментальные результаты:

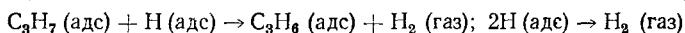
1. Диссоциативная адсорбция пропилена:



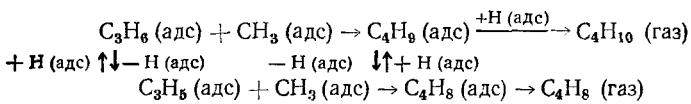
2. Гидрирование пропилена:



3. Дегидрирование пропана (перенос водорода в газовую фазу):



4. Образование  $\text{C}_4$ -углеводородов:

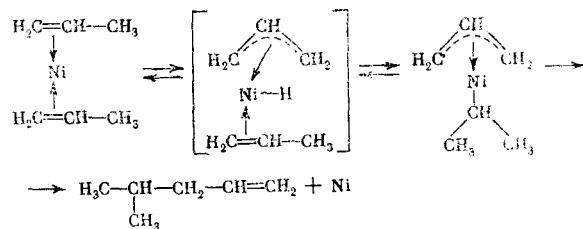


Благодаря протеканию второй реакции из олефинов образуются алканы. В дальнейшем имеют место более сложные превращения, в частности, реакции скелетной изомеризации. Полученные в цитируемой работе<sup>21</sup> данные подтверждают и расширяют опубликованные ранее результаты относительно самогидрирования олефинов, наблюдавшегося при диспропорционировании олефинов на катализаторах  $\text{MoO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ , в результате которого из пропилена наряду с бутеном образуются пропан и сильно ненасыщенные соединения.

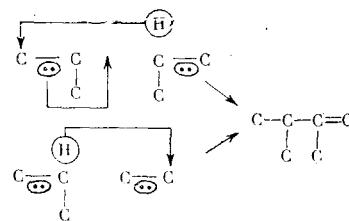
#### IV. ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ НА СОЕДИНЕНИЯХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

В настоящее время внимание исследователей во всех странах привлекает изучение реакции олигомеризации олефинов, с использованием новых типов каталитических систем на основе соединений переходных металлов. В ряде работ такого рода предлагается механизм реакции, сущность которого заключается во внутримолекулярном переносе атома водорода, т. е. происходит как бы перераспределение водорода внутри молекулы по следующей схеме, относящейся к димеризации пропилена на комплексном Ni-катализаторе<sup>19</sup>. Согласно этой схеме, проис-

ходит окислительное присоединение пропилена к никелю и перенос аллильного водорода от одной молекулы пропилена к другой через промежуточный комплекс:



где Ni-координационно-ненасыщенный комплекс никеля. Образование  $\sigma$ -связи C—C между двумя комплексно-связанными молекулами олефина происходит в результате активации связи углерод — водород с последующим сдваиванием<sup>18, 20</sup>.



Таким образом, эффект перераспределения атомов водорода при полимеризационных превращениях олефинов на катализаторах кислотного типа, обнаруженный С. С. Наметкиным с сотрудниками, относится к общим явлениям для многочисленных катализитических процессов олигомеризации и полимеризации олефинов.

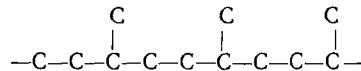
#### V. МОНОМЕР-ИЗОМЕРИЗАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НА КОМПЛЕКСНЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Открытие и использование комплексных металлоорганических катализитических систем, включающих алкилалюминий и их галогензамещенных, привело к созданию принципиально новых путей синтеза макромолекул определенной структуры. Это направление нашло отражение и в изучении процессов ионно-координационной полимеризации олефинов с применением алкилгалогенидов алюминия в качестве катализаторов. Использование этих катализаторов позволило открыть новые типы превращений, среди которых мы остановимся на мономер-изомеризационной полимеризации.

Сущность мономер-изомеризационной полимеризации заключается в том, что акту присоединения мономеров предшествует изомеризация олефина. Это позволяет, с одной стороны, вовлечь в полимеризацию считающиеся ранее нереакционноспособными олефины с внутренней двойной связью, а с другой — выявить возможность протекания нежелательных изомеризационных процессов в реакциях полимеризации  $\alpha$ -олефинов.

Одной из первых работ в этом направлении было исследование А. В. Топчиева с сотрудниками<sup>22</sup>, изучавшими полимеризацию изобутилена в присутствии катализатора циглеровского типа. Они обнаружили, что полученный при этом полиизобутилен содержит фрагменты

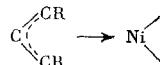
отличной от обычной структуры:



Эта структура была подтверждена многократными данными ИК-спектроскопии, а, также изучением вязкостных свойств полимеров. Было высказано предположение о протекании изомеризационной полимеризации, что, однако, противоречило общепринятым представлениям относительно реакционной активности различных катионов в реакциях полимеризации. К сожалению, более подробных исследований в этом направлении не было осуществлено, и вопрос о протекании необычной реакции полимеризации, сопровождающейся образованием полилизобутилена аномальной структуры, остается спорным. Однако изучение полидисперсности полученного полилизобутилена методом неустановившегося седиментационного равновесия также показало, что структура полилизобутилена, синтезированного с каталитической системой  $TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3$ , отличается от обычной меньшей степенью разветвленности<sup>23</sup>. Несмотря на необычность и малую вероятность протекания реакции полимеризации изобутилена с образованием приведенной выше структуры, этот вопрос, на наш взгляд, заслуживает внимания.

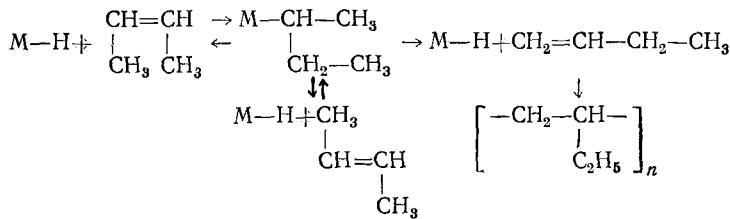
Изучение мономер-изомеризационной полимеризации<sup>24</sup> служило и продолжает служить объектом многих работ. Японские и французские исследователи<sup>25-29</sup> показали, что во многих случаях при ионной полимеризации  $\beta$ -олефинов с помощью комплексных металлоорганических катализаторов удается получать поли- $\alpha$ -олефины.

Первым объектом изучения мономер-изомеризационной полимеризации послужили бутен-2 и некоторые другие  $\beta$ -олефины, которые полимеризовались в присутствии ряда катализитических систем (среди них наиболее активной оказалась система  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{NiCl}_2$ ) в среде полярного растворителя, в частности пиридиния; в ходе реакции бутен-2 превращался в полибутен-1. Этот факт объясняли изомеризацией олефина, протекающей через промежуточное образование его комплекса с соединением переходного металла<sup>30-32</sup>.



Явление изомеризации олефинов с внутренними связями на катализитических системах, включающих алкилалюминий и соединения переходного металла, было независимо экспериментально показано на ряде  $\beta$ -дейтерозамещенных гомологов этилена<sup>33-35</sup>. Полученные экспериментальные данные интерпретировали таким образом, что предполагалось возникновение на поверхности катализитического комплекса двух типов активных центров: одни центры реализуют изомеризацию  $\beta$ -олефина в  $\alpha$ -олефин, а на других происходит полимеризация уже изомеризованного олефина.

На примере  $\beta$ -бутилена была предложена следующая схема реакции:



где  $M=Al, Ni$ . Необходимо заметить, что в случае разветвленных олефинов изомеризации не наблюдается.

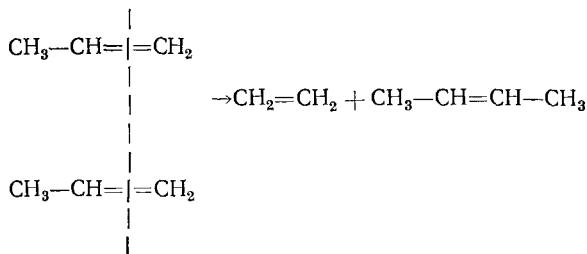
Несмотря на большое количество опубликованных исследований, элементарные акты механизма полимеризационного процесса такого рода еще далеко не ясны, и установление истинного механизма требует дальнейших детальных исследований.

Открытие явления мономер-изомеризационной полимеризации бутена-2, помимо теоретического интереса, представляет существенное практическое значение, так как значительно расширяет сырьевую базу для получения полибутена — одного из полиолефинов, обладающих ценным комплексом технических свойств, в частности почти полным отсутствием крипа.

Успешные результаты были получены при исследовании мономер-изомеризационной полимеризации пентена-2 и гексена-2<sup>36</sup>. Доказательством правдоподобности высказанного выше положения о наличии в каталитических системах, способных к мономер-изомеризационной полимеризации, активных центров двух типов служит наблюдаемое влияние добавления специальных изомеризующих добавок к тем катализаторам, которые в обычных условиях не позволяют осуществить мономер-изомеризационную полимеризацию. Так, было показано, что можно осуществить мономер-изомеризационную полимеризацию ряда высших  $\beta$ -олефинов с использованием комплексных металлоорганических каталитических систем, содержащих в качестве изомеризующей добавки ацетилацетонаты некоторых переходных металлов<sup>37</sup>.

Особо следует остановиться на кажущейся весьма гипотетической возможности осуществления своеобразного типа изомеризационной полимеризации пропилена, позволяющей получать сополимер этилена с пропиленом или (в предельном случае) полиэтилен из пропилена. В свое время такая реакция была описана японскими авторами<sup>38</sup> в кратком сообщении, которое, однако, не получило дальнейшего подтверждения.

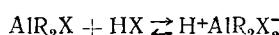
В этой связи обратим внимание на некоторые патентные публикации, описывающие аналогичные реакции<sup>39-40</sup>. Известно, что в последние годы широкое использование получили реакции диспропорционирования олефинов на различного типа каталитических системах. Можно предположить, что на такого рода системах, в частности на соединениях молибдена<sup>39-40</sup>, происходит образование из пропилена за счет диспропорционирования этилена и бутана-2:



В дальнейшем может иметь место мономер-изомеризационная сополимеризация этих непредельных углеводородов с образованием сополимера, содержащего этиленовые и пропиленовые звенья. Несомненно, что такое предположение, уже ранее высказанное нами<sup>24</sup>, требует экспериментального подтверждения, тем более, что некоторые работы<sup>41, 42</sup> с достаточной убедительностью дают основания связывать процессы диспропорционирования  $\beta$ -олефинов с реакциями как их гомополимеризации, так и сополимеризации с другими олефинами. Дальнейшие иссле-

дования в этом направлении должны выявить механизм и закономерности такого рода процессов.

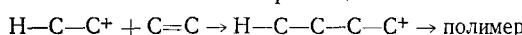
Обстоятельное исследование различных вопросов, связанных с некоторыми эффектами, обнаруженными при катионной полимеризации и сополимеризации олефинов, в частности изобутилена и изопрена, с помощью хлористого алюминия, было выполнено Кеннеди с сотрудниками; результаты исследований частично обобщены в сравнительно недавно опубликованной статье<sup>43</sup>. В ряде работ<sup>44-46</sup> показано, что катионная полимеризация изобутилена и других олефинов осуществляется с помощью  $\text{AlEt}_2\text{Cl}_2$  и галогенводородной кислоты. Предполагается следующий ионный механизм действия этого катализатора:



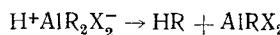
Образующееся соединение атакует мономер



и далее протекает собственно полимеризация:



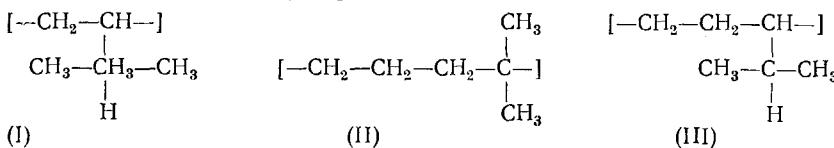
Здесь необходимо заметить, что бимолекулярное протонирование мономера сопровождается мономолекулярным протонированием противоиона. В результате образуется насыщенный углеводород и соответствующий алюминийдигалоген:



В цитируемой выше работе Кеннеди<sup>43</sup> приведен ряд экспериментальных данных, характеризующих роль ряда факторов, в частности, характера растворителя, на протекание катионной полимеризации олефинов с каталитическими системами на основе алкилалюминия. Как и следовало ожидать, растворитель оказывает существенное влияние как на кинетику полимеризационного процесса, так и (во многих случаях) на структуру полимерной цепи.

Саегусса и сотр.<sup>47, 48</sup> провели серию интересных исследований по катионной полимеризации ряда олефинов с помощью систем, содержащих  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3-\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$ . Авторы работы<sup>49</sup> изучили полимеризацию не только широко известных углеводородов, но и мало изученных — 2-метил-1,3-пентадиена, 1-изопропилиндена-3а и 4,7,7а-тетрагидроиндена с использованием аналогичного типа катализаторов; они также обратили внимание на изомеризацию.

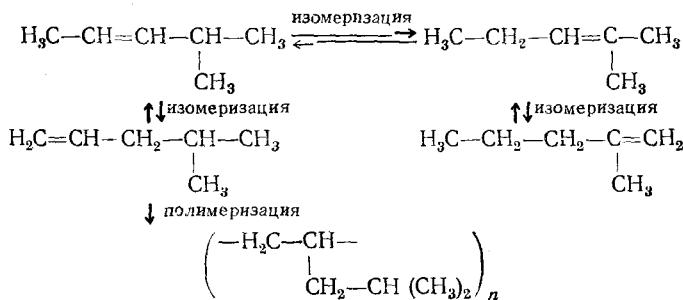
В одной из последних работ Кеннеди с сотр.<sup>50</sup> была доказана мономер-изомеризационная полимеризация 4-метил-пентена-1 на  $\text{AlEt}_2\text{Cl}_2$  в среде хлористого этила при температурах  $(-30^\circ) \div (-90^\circ)$ . В полученных продуктах методом ПМР (с разрешением 300 мгц) было обнаружено наличие по крайней мере трех изомерных звеньев:



В еще более поздних публикациях<sup>51, 52</sup> доказана мономер-изомеризационная полимеризация (с помощью катализаторов типа Циглера — Натта) некоторых разветвленных олефинов, в частности, 4-метил-2-пентена и 4-фенил-2-бутена, а также сополимеризация линейных  $\beta$ -олефинов

нов — 2-бутена с 2-пентеном и 2-гексена. Максимальный выход сополимера — поли- $\alpha$ -олефина достигает ~18% при 80° в присутствии катализитической системы  $Al(C_2H_5)_3—VCl_3$  или  $Al(C_2H_5)_3—TiCl_3$ . Было показано, что содержание изомеризационных звеньев в полимере увеличивается, если катализитическая система содержит диметилглиоксим никеля или ацетилацетонаты других переходных металлов.

Мономер-изомеризационная полимеризация 4-метил-пентена-2 с помощью катализитической системы  $Al(C_2H_5)_3—TiCl_3$ , как показали последние работы японских авторов<sup>53</sup>, приводит к образованию с высоким выходом высокомолекулярного изотактического компонента 4-метил-пентена-1. Как и в предыдущем случае, наличие в реакционной среде ацетилацетонатов переходных металлов, например, никель-ацетилацетоната, повышает скорость процесса изомеризации мономера. Мономер-изомеризационная полимеризация 4-метил-пентена-2 описывается следующей реакционной схемой:



\* \* \*

Таким образом, мы попытались (лишь на двух примерах) показать, что детальное изучение процессов полимеризации олефинов привело к открытию неожиданных эффектов, заставляющих пересмотреть уже сложившиеся представления о механизме протекания реакции. Один из этих эффектов был открыт еще на заре развития исследования полимеризации, как области органической химии, а другой привлек внимание в недавние годы и связан с открытием новых катализитических систем и формированием макромолекулярной химии как самостоятельной области химической науки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Бутлеров, ЖРФХО, 8, 270, 351 (1876); 9, 38 (1877); 11, 197 (1979); 14, 199 (1882).
2. К. Весель, Междунар. симп. по макромол. химии, II, М., 1960, стр. 262.
3. J. Kennedy, J. Polymer Sci., 45, 227, 1960.
4. D. Eley, A. Seabrock, J. Chem. Soc., 1964, 2226.
5. С. С. Наметкин, Избранные труды, М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949.
6. Б. А. Кренцель, Канд. дисс. ИГИ АН СССР, М., 1947; Основы синтеза алифатических спиртов из нефтяных углеводородов, Изд-во АН СССР, М., 1954.
7. С. С. Наметкин, Л. Н. Абакумовская, М. Г. Руденко, Ж. общей химии, 7, 759 (1937).
8. С. С. Наметкин, М. Г. Руденко, Там же, 7, 763 (1937).
9. С. С. Наметкин, Л. Н. Абакумовская, Там же, 15, 358 (1945).
10. М. Г. Руденко, В. Н. Громова, Там же, 22, 1542 (1952).
11. М. Г. Руденко, Докт. диссертация, Институт нефти АН СССР, М., 1951.
12. Авт. свид. СССР № 66251 (1940). Бюлл. изобр. № 4 (1946).
13. Я. М. Паушкин, Катализитическая полимеризация олефинов в моторное топливо, Изд-во АН СССР, М., 1955.
14. А. А. Петров, А. В. Фрост, Ж. общ. химии, 22, 1773 (1952).

15. С. В. Лебедев, Г. Г. Коблянский, ЖРФХО, 62, 1051 (1930).
16. С. Т. Thomas, J. Am. Chem. Soc., 66, 1586 (1944).
17. А. А. Башилов, Канд. дисс., ГрязНИИ, Грязный, 1955.
18. G. Rinker, J. Catal., 31, 119 (1973).
19. В. С. Ткач, Канд. дисс., Иркутск, Гос. университет, 1973.
20. J. Ewers, Angew. Chem. (in Eng.), 5, 584 (1966).
21. M. Taniewski, J. Catal., 14, 201 (1969).
22. А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Н. Ф. Богомолова, Ю. Я. Гольдфарб, ДАН СССР, 111, 121 (1956).
23. С. Я. Френцель, А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Ю. Я. Гольдфарб, Ж. физ. химии, 34, 327 (1960).
24. Б. А. Кренцель, В. И. Клейнер, Химия и технология высокомол. соед., ВИНТИ, М., т. 5, стр. 44 (1974).
25. T. Otsu, A. Shimizu, K. Itakura, M. Imoto, Makromol. Chem., 1969, 1023, 289.
26. A. Shimizu, K. Itakura, T. Otsu, M. Imoto, J. Polym. Sci., A-1, 7, 3119 (1969).
27. T. Otsu, A. Shimizu, M. Imoto, J. Polym. Sci., A-1, 7, 3111 (1969).
28. T. Suzuki, J. Takigami, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Soc., 1374 (1971).
29. R. O. Symcox, J. Polym. Sci., B2, 947 (1964).
30. Y. Chauvin, G. Lefebvre, C. r. Acad. Sci., 259, 13, 2105 (1964).
31. Y. Chauvin, N.-H. Phung, N. Guicharou-Loudet, G. Lefebvre, Bull. Soc. chim. France, 1966, 3223.
32. Ж. Лефевр, Я. Шовен, В сб. Новые нефтехимические процессы и перспективы развития нефтехимии, «Химия», М., 1970, стр. 314.
33. A. Schindler, J. Polym. Sci., B3, 449 (1965).
34. A. Schindler, Там же, C4, 81 (1963).
35. A. Schindler, Makromol. Chem., 90, 284 (1966).
36. A. Shimizu, T. Otsu, M. Imoto, J. Polym. Sci., B3, 1031 (1965).
37. T. Otsu, H. Nagahama, K. Endo, Там же, B10, 601 (1972).
38. S. Yuguchi, M. Iwamoto, Там же, B2, 1035 (1964).
39. N. Calderon, H. Yu. Chen, K. W. Scott, Tetrahedron Lett., 3327 (1967).
40. G. Dall'Asta, Makromol. Chem., 154, 1, (1972).
41. J. Kennedy, T. Otsu, Adv. Polym. Sci., 6, 291 (1970).
42. Encyclopedia of Polymer Sci. and Technol., v. 7, N. Y.-London, Sydney — Toronto, 1967, p. 784.
43. J. P. Kennedy, J. K. Gillham, Adv. in Polym. Sci., 10, 1 (1972).
44. Е. И. Тинякова, Т. Г. Журавлева, Т. Н. Куренъчина, Н. С. Кирикова, Б. А. Долгоплоск, ДАН СССР, 144, № 3, 592 (1962).
45. J. P. Kennedy, J. Polym. Sci., A6, 3139 (1968).
46. D. Cuzin, Y. Chauvin, G. Lefebvre, Europ. Polym. J., 3, 367 (1967).
47. T. Saegusa, H. Imai, J. Furukawa, Makromol. Chem., 79, 207 (1964).
48. T. Tsuruta, K. F. O'Driscoll, Structure and Mechanism in Vinyl Polymerisation, chapter 9, N. Y., 1969, p. 283.
49. S. Cesca, A. Roggero, Makromol. Chem., 136, 23 (1970).
50. J. P. Kennedy, J. B. Gonsta, Polymer Prepr., 15, 249 (1974).
51. T. Otsu, K. Endo, J. Makromol. Sci. Chem., A9, 899 (1975).
52. T. Otsu, A. Schimizu, K. Itakura, K. Endo, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 13, 1589 (1975).
53. T. Otsu, K. Endo, H. Nagahama, A. Shimizu, Bull. Chem. Soc. Japan, 48, 2470 (1975).

Ин-т нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева АН СССР,  
Москва