

или ΔS_E^0 , определенные на трикрезилфосфате и сквалане, являются величинами, характерными для каждого углеводорода, и могут быть использованы как дополнительные параметры при идентификации углеводородов по их относительному удерживанию.

ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ДИПЕНТЕНА В ПРИСУТСТВИИ ПРОТОННЫХ КИСЛОТ

А.И.Ламоткин, Б.А.Гурьян

Белорусский технологический институт им.С.М.Кирова,
г.Минск

Каталитические превращения дипентена, наиболее распространенного моноциклического терпенового углеводорода, в присутствии кислотных катализаторов приводят к образованию как изомерных моноциклических терпенов и продуктов диспропорционирования, так и продуктов олигомеризации. Полимеризацию моноциклических терпенов в присутствии кислотных катализаторов исследовали многие авторы, которые считали, что олигомерные вещества имеют одинаковый состав и строение. Нами исследованы химические превращения дипентена в присутствии о-фосфорной кислоты, нанесенной на безазовый активированный уголь. Опыты проводили в условиях гетерогенного катализа в присутствии 10 моль% о-фосфорной кислоты. Методом газо-жидкостной хроматографии изучен состав изомерных продуктов. В изомерных продуктах найдены: терпинолен, α -терпинен, изотерпинолен, γ -терпинен, дипентен, α - , β - фелландрены, п-цимол, п-ментен-3, п-ментен-1. Исследование олигомерных продуктов дипентена показало, что в процессе

реакции образуется 96,5% димерных веществ и 3,5% тримерных продуктов. Мы изучили динамику образования олигомерных продуктов на протяжении всей реакции. Исследование динамики накопления олигомерных продуктов проводили методом отбора проб с последующим анализом выделенных фракций. Установлено изменение плотности и показателя преломления каждой фракции, что указывает на образование смеси различных веществ. Анализ УФ-спектров каждой фракции показал наличие изобестической точки на кривых $D=f(\lambda)$ УФ-спектр имеет сплошное поглощение, начиная с 52000 см^{-1} до 31000 см^{-1} . По мере протекания процесса олигомеризации происходит смещение $\lambda_{\text{макс}}$ с 40580 см^{-1} до 40020 см^{-1} . Неизменным остается $\lambda_{\text{макс}}$ при длинах волн $35800, 34120, 32600 \text{ см}^{-1}$. Определение числа компонентов в данной системе по рангу матрицы оптических плотностей показало, что в данной системе содержится как минимум два вещества. В качестве аналитического метода разделения олигомерных веществ использовали метод тонкослойной хроматографии на кизельгеле или силикагеле, импрегнированном азотнокислым серебром. В качестве растворителя использовали циклогексан, гексан или изооктан. Данным методом удалось разделить продукты олигомеризации на восемь компонентов, ни один из которых не является основным. Среднее содержание каждого компонента в смеси составляет 6-16%. На закрепленном слое силикагель-гипс олигомерные продукты легко делятся на две группы, отличающиеся как по физическим свойствам, так и по своей реакционной способности по отношению к малеиновому ангидриду. Первая группа веществ легко вступает во взаимодействие с малеиновым ангидридом, вторая - с ним не реагирует. Основное содержание компонентов первой группы наблюдается в начальный период реакции, когда в изомерных продуктах содержится в основном исход-

ный дипентен. Вторая группа образуется постепенно по мере образования изомерных веществ: α -, δ -терпиненов, изотерпинолена, α -, β -фелландренов. Учитывая, что димеры первой группы легко реагируют с малеиновым ангидридом, можно предположить наличие в этих веществах трансoidных сопряженных двойных связей. Однако дальнейшими исследованиями УФ-спектров было установлено, что димеры первой группы содержат трансoidные двойные связи, а димеры второй группы содержат сопряженную триеновую группировку. Изучение степени ненасыщенности димеров как первой группы, так и второй указывает на содержание в молекуле димеров трех двойных связей.

Анализ ИК-спектров димеров как первой, так и второй групп указывает на наличие гам-метильных групп, тризамещенной этиленовой группы, а также эндометиленовой группы. На этом основании можно предположить, что образование димеров происходит за счет образования мостиковой С-С связи между двумя п-ментановыми кольцами.