

12. Вайсбергер А., Проскауэр Д. Органические растворители. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1958. – 584 с.
13. Кузнецов Н.Н., Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Мананкова А.А. Полимеризация дициклопентадиена под действием каталитических систем на основе $TiCl_4$ // Химическая промышленность. – 2009. – № 7. – С. 367–369.
14. Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И., Ионова Е.И., Фитерер Е.П., Евдокимов А.В. Калориметрическое исследование соолигомеризации дициклопентадиеновой фракции под действием кислот Льюиса // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2007. – № 12. – С. 36–39.
15. Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Шипилова Н.С. Закономерности катионной полимеризации стирола под действием тетрахлорида титана // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 100–105.
16. Ионова Е.И., Бондалетов В.Г., Ляпков А.А., Фитерер Е.П., Белов Н.В., Огородников В.Д. Тепловые эффекты полимеризации индена // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52. – № 7. – С. 75–78.
17. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1988. – 592 с.
18. Жоров Ю.М. Кинетика промышленных органических реакций. – М.: Химия, 1989. – 384 с.
19. Moreau M., Matyjaszewski K., Sigwalt P. Active Centers in the Cationic Polymerization of p-Methoxy- α -methylstyrene // Macromolecules. – 1987. – V. 20. – № 7. – P. 1456–1464.
20. Matyjaszewski K., Sigwalt P. Active Centers in the Cationic Polymerization of α -Methylstyrenes. 2. p-tert-Butyl, p-Methyl, and Unsubstituted α -Methylstyrene. Comparison with p-Methoxy- α -methylstyrene // Macromolecules. – 1987. – V. 20. – № 11. – P. 2679–2689.
21. Бондалетов В.Г., Толмачёва В.Я., Бондалетова Л.И., Фитерер Е.П. Исследование процесса взаимодействия эпоксидных соединений с компонентами каталитической системы $TiCl_4-Al(C_2H_5)_2Cl$ // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2004. – Т. 47. – № 10. – С. 105–108.
22. Полак Л.С., Гольденберг М.Я., Левицкий А.А. Вычислительные методы в химической кинетике. – М.: Наука, 1984. – 280 с.

Поступила 16.07.2010 г.

УДК 541.64:547.759.32

ПРОЦЕССЫ ОКИСЛЕНИЯ И СТРУКТУРИРОВАНИЯ ОЛИГОМЕРОВ НА ОСНОВЕ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

Е.И. Ионова, А.А. Ляпков, В.Г. Бондалетов

Томский политехнический университет
E-mail: alex@toos.chtd.tpu.ru

Показано, что олигомерные пленочные покрытия, полученные из дициклопентадиена или фракций жидких продуктов пиролиза, содержащих дициклопентадиен, на воздухе подвергаются окислению и структурированию. Окисление на воздухе непредельных связей в пленках происходит постепенно в течение нескольких недель и сопровождается ростом полосы поглощения карбонильных и гидроксильных групп в ИК-спектрах олигомеров. Процесс окислительного термического разложения олигомерных продуктов на основе дициклопентадиена сопровождается выделением низкомолекулярных продуктов окисления.

Ключевые слова:

Каталитическая олигомеризация, дициклопентадиен, фракция жидких продуктов пиролиза, тетрахлорид титана, диэтилалюминийхлорид, оксид пропилена, окисление, сшивка.

Key words:

Catalytic oligomerization, dicyclopentadiene, liquid products of pyrolysis, titanium tetrachloride, diethylaluminium chloride, oxidation, cross-linking.

Решение проблемы переработки отходов промышленных предприятий – важная задача для инженеров-химиков. Использование побочных продуктов снижает нагрузку на окружающую среду и может повысить экономическую эффективность производства. В зависимости от строения непредельных углеводородов, преобладающих в отходах, их перерабатывают в ароматические и алифатические нефтеполимерные смолы, являющиеся термопластичными полимерами с температурами размягчения от 60 до 150 °С.

Доступным и дешёвым источником сырья для производства нефтеполимерных смол являются жидкие продукты пиролиза углеводородов, получаемые при производстве этилена [1]. Экономически целесообразно использовать для синтеза таких

смол сырье, содержащее не менее 30 % непредельных реакционноспособных углеводородов [2].

Дициклопентадиен, входящий в состав различных фракций жидких продуктов пиролиза, обладает системой двойных связей и напряженных циклов и является весьма реакционноспособным соединением. При олигомеризации продуктов, содержащих дициклопентадиен, образуются макромолекулы с непредельными связями в основной цепи. Высокая ненасыщенность олигомеров на основе дициклопентадиена и склонность их к окислительным превращениям в тонком слое предопределяет хорошие пленкообразующие свойства и другие физико-механические показатели, позволяющие использовать их в качестве лакокрасочных материалов [3].

Экспериментальная часть

В качестве дициклопентадиенсодержащего сырья использовали C_9 – товарные продукты производства установки ЭП 450 Ангарской нефтехимической компании. Фракция содержит по данным хромато-масс-спектрологии до 53 % реакционноспособных соединений, в том числе до 17 % дициклопентадиена. Перед использованием фракцию подвергали перегонке при пониженном давлении (~6,6 кПа).

Дициклопентадиен фирмы ACROS Organics с содержанием основного вещества 95 % очищали от стабилизатора перегонкой под давлением ~6,6 кПа.

Олигомеризацию дициклопентадиена и фракции C_9 жидких продуктов пиролиза проводили на установке, которая представляет собой адиабатический реактор идеального смешения объемом 100 мл [4]. В качестве инициатора использовали комплекс тетрахлорида титана с диэтилалюминийхлоридом или оксидом пропилена в мольном соотношении 1:1 в растворе толуола.

Толуол (ГОСТ 5789-78) абсолютировали по известной методике [5].

Оксид пропилена (ГОСТ 23001-88) сушили хлористым кальцием и перед использованием перегоняли.

Тетрахлорид титана с содержанием основного вещества 99,9 % и плотностью 1,727 г/см³ использовали без дополнительной очистки. Рабочие растворы готовили разбавлением основного сухим растворителем до необходимой концентрации. Диэтилалюминийхлорид использовали в виде раствора в толуоле с плотностью 0,189 г/см³. Все работы с $TiCl_4$ и $AlEt_2Cl$ проводили в боксе с инертной атмосферой.

ИК-спектры регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометров Thermo SCIENTIFIC Nicolet 5700 и СИМЕКС ФТ-801 в области 400...4000 см⁻¹. Термогравиметрический анализ проводили на анализаторе Thermo SCIENTIFIC SDT Q600, снабженным масс-спектрометром Thermo SCIENTIFIC ProLab.

Результаты и их обсуждение

Олигомеризацию дициклопентадиена под действием комплекса $TiCl_4:AlEt_2Cl$ и фракции C_9 под действием монохлоралкокситрихлорида титана – продукта взаимодействия тетрахлорида титана с оксидом пропилена проводили:

- 1) последовательным добавлением в раствор мономера в толуоле компонентов каталитической системы (обычный способ дозирования);
- 2) постоянным дозированием мономера в раствор каталитической системы в толуоле, как в адиабатическом, так и в изотермическом реакторах (свободное истечение мономера);
- 3) дозированием мономера постоянными объемами в раствор каталитической системы в толуоле через равные промежутки времени в адиабати-

ческом реакторе (порционное дозирование мономера).

Процесс олигомеризации дициклопентадиена при использовании обычного способа дозирования сопровождается значительным тепловым эффектом пересольватации компонентов каталитической системы мономером.

В этом случае, как и в присутствии лишь одного $TiCl_4$ [6, 7], очевидно протекает процесс катионной олигомеризации дициклопентадиена. Значение константы скорости роста цепи дициклопентадиена на комплексном катализаторе $TiCl_4:AlEt_2Cl$ оказалось равно $2,14 \pm 0,04$ л/(моль·с).

Олигомеризация фракции C_9 жидких продуктов пиролиза под действием монохлоралкокситрихлорида титана также протекает по катионному механизму, хотя скорость олигомеризации снижается с увеличением концентрации инициатора в системе. Значение константы скорости роста цепи в этом случае равно $0,40 \pm 0,08$ с⁻¹л/(моль·с).

При втором способе проведения олигомеризации скорость процесса зависит только от скорости добавления мономера. Раствор каталитической системы в толуоле перед добавлением мономера выдерживали определенное время для «вызревания катализатора» (~2,5 мин) [8]. Найдено, что в течение определенного промежутка времени скорость процесса практически не изменяется и определяется лишь скоростью добавления мономера в реактор.

При проведении полимеризации по третьему способу установлено, что значения наблюдаемой константы скорости олигомеризации дициклопентадиена k_n на каталитической системе $TiCl_4:AlEt_2Cl$ после первых 2–3 порций мономера остаются практически постоянными (рис. 1). Это может свидетельствовать о том, что в процессе полимеризации в адиабатическом реакторе смешения отсутствуют реакции обрыва полимерной цепи (псевдоживая полимеризация).

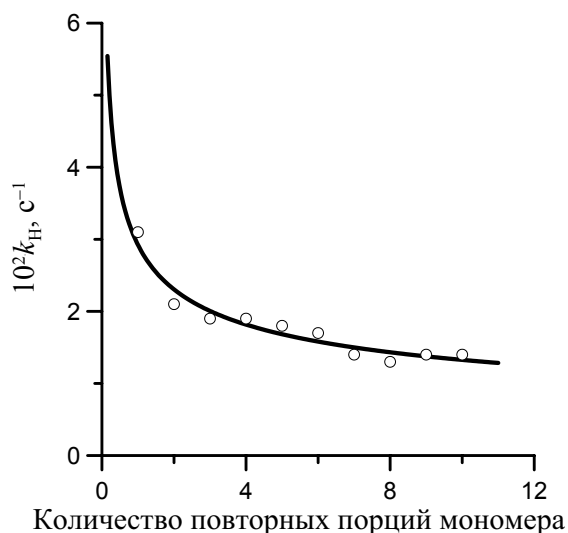


Рис. 1. Зависимость k_n от количества повторных добавлений ДЦПД

Полученные олигомеры имеют молекулярную массу от 1600 до 3500 у.е. Они растворимы в ароматических и хлорированных углеводородах, из которых дают глянцевые прозрачные пленки. Однако при хранении на воздухе со временем пленки олигомеров дициклопентадиена и фракции С₉ темнеют, растворимость их ухудшается, что связано с окислением непредельных связей и образованием поперечных сшивок в структуре олигомера.

Окисление на воздухе непредельных связей в пленках происходит постепенно и сопровождается ростом полосы поглощения карбонильных и гидроксильных групп в ИК-спектрах олигомеров (рис. 2). Широкая полоса при 3370 см⁻¹ принадлежит валентным колебаниям гидроксильных групп, находящихся у различных углеродных атомов в основной цепи олигомеров. В ИК-спектре также растет интенсивность поглощения деформационных колебаний карбоксильных (1710 см⁻¹) и эфирных групп (широкая полоса ~1030...1080 см⁻¹).

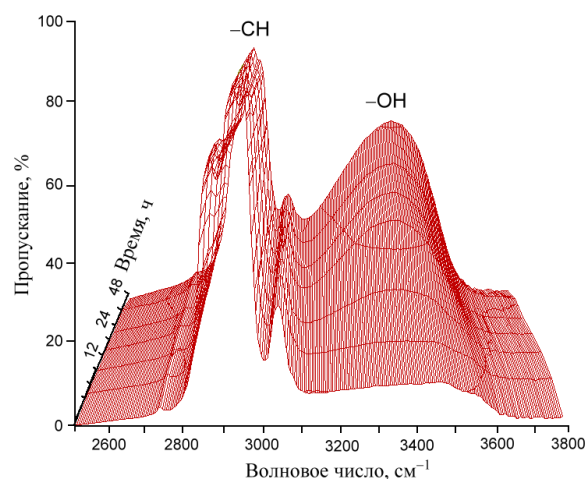


Рис. 2. ИК-спектр олигомера фракции С₉ жидких продуктов пиролиза, полученного в растворе толуола под действием монохлоралкокситрихлорида титана, тонкая пленка

Типичная зависимость отношения оптических плотностей D полос поглощения при 1710 и 1450 см⁻¹ в ИК-спектре олигомера дициклопентадиена от времени выдержки пленки на воздухе τ приведена на рис. 3.

Из приведенной зависимости видно, что окисление достигает максимума на 20-е сутки, после чего процесс практически прекращается.

По данным термогравиметрического анализа полученные олигомеры не подвергаются разложению на воздухе до температуры 200...230 °С (рис. 4). Однако уже при температуре ~100...120 °С начинается процесс окисления ненасыщенных связей в структуре олигомеров дициклопентадиена, сопровождающийся небольшим приростом массы (кривая 1 на рис. 4). Одновременно происходит структурирование олигомеров за счет образования поперечных сшивок между отдельными олигомерными молекулами. Образование сетчатой

структуры олигомеров ведет к повышению прочности пленочных покрытий на удар. При нагревании в инертной атмосфере при температуре ~100...120 °С происходит только структурирование олигомеров (кривая 2 на рис. 4).

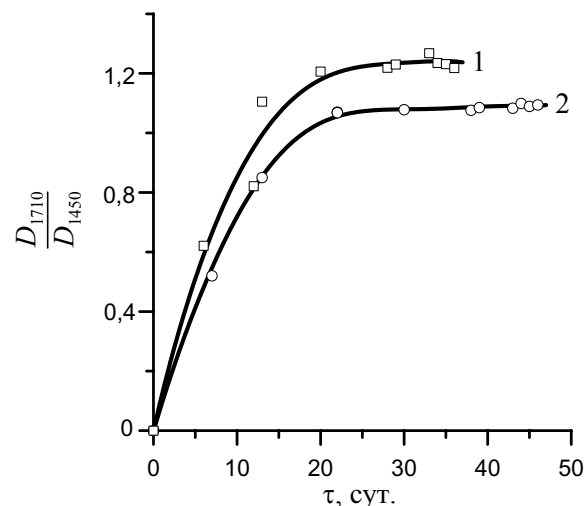


Рис. 3. Зависимость отношения полос поглощения при 1720 и 1450 см⁻¹ в ИК-спектре полидициклопентадиена от времени выдержки пленки на воздухе: 1) обычный способ дозирования; 2) свободное истечение мономера

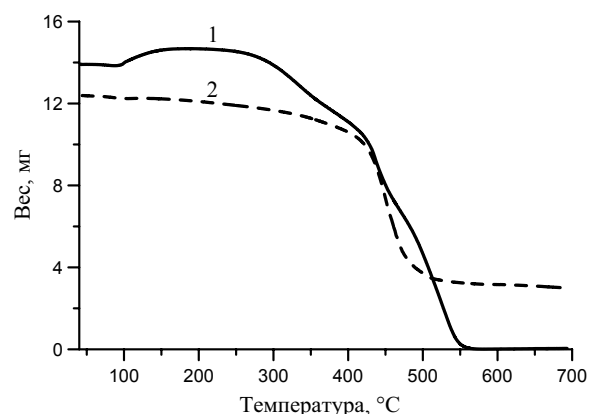


Рис. 4. Типичные кривые термогравиметрического анализа на воздухе (1) и в токе аргона (2) образца олигомера дициклопентадиена, полученного в растворе толуола под действием комплекса $TiCl_4 \cdot AlEt_2Cl$

При дальнейшем росте температуры от 280 до 420 °С на воздухе происходит разложение окисленных структур с образованием концевых гидроксильных и эфирных групп. В инертной атмосфере олигомеры стабильны до температур порядка 380...400 °С (кривая 2 на рис. 4).

Основное разложение происходит в интервале температур от 420 до 480 °С, где теряется до 85 % массы. На воздухе процесс разложения завершается полным сгоранием олигомеров при температуре порядка 540 °С. В инертной атмосфере разложение приводит к образованию твердого остатка – пирополимера в количестве 25...30 %.

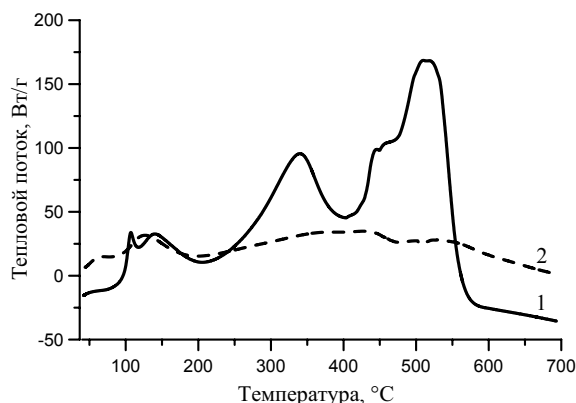


Рис. 5. Типичные кривые дифференциальной сканирующей калориметрии на воздухе (1) и в токе аргона (2) образца олигомера дициклопентадиена, полученного в растворе толуола под действием комплекса $TiCl_4:AlEt_2Cl$

Процессы структурирования и окисления ненасыщенных связей в олигомерах имеют положительный тепловой эффект, причем на воздухе фиксируются четкие границы процессов сшивки и окисления ненасыщенных связей (кривая 1, рис. 5), в то время как в инертной атмосфере выделяется один экзотермический пик при 120 °С (кривая 2, рис. 5), отвечающий процессу структурирования. Теплота процесса структурирования олигомеров дициклопентадиена на воздухе составляет ~1100 Дж/г, а в инертной атмосфере ~600...900 Дж/г. Процесс разложения олигомеров в инертной атмосфере происходит с выделением тепловой энергии порядка 2,5...3,5 кДж/г. На воздухе разложение, вероятно, сопровождается сгоранием, поскольку при этом выделяется до 16,5 кДж/г.

В процессе разложения и сгорания олигомеров на воздухе, согласно данным масс-спектрометрии, происходит выделение низкомолекулярных веществ, таких как вода, оксид и диоксид углерода, метанол (рис. 6). Окисление ненасыщенных связей в области температур 100...120 °С протекает в основном с выделением воды (кривая 1, рис. 6). Разложение окисленных структур сопровождается интенсивным образованием воды, оксида углерода и метанола с максимумом при 340...360 °С. Разложение в этих условиях практически не приводит к сгоранию олигомеров, поэтому выделение CO_2 незначительно. При более высоких температурах выделение всех низкомолекулярных продуктов возрастает, а при температуре 540 °С начинается полное сгорание олигомеров, при котором наблюдается максимумы выделения CO_2 и H_2O (кривые 1 и 4, рис. 6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтестеплополимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 312 с.
2. Беренц А.Д., Воль-Эпштейн А.Б., Мухина Т.Н., Аврех Г.Л. Переработка жидких продуктов пиролиза. – М.: Химия, 1985. – 216 с.

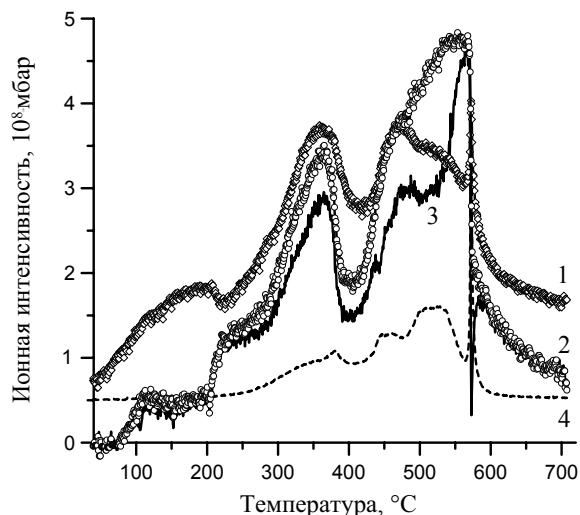


Рис. 6. Типичные кривые выделения низкомолекулярных веществ при разложении и сгорании на воздухе образца олигомера дициклопентадиена, полученного в растворе толуола под действием комплекса $TiCl_4:AlEt_2Cl$: 1) вода; 2) оксид углерода; 3) метанол; 4) диоксид углерода

Разложение олигомеров в инертной атмосфере сопровождается монотонным выделением низкомолекулярных фрагментов с молекулярными массами 20 и 40, вероятно принадлежащим этиленовым и парафиновым углеводородам.

Выводы

Методом термометрии исследована олигомеризация дициклопентадиена в растворе толуола под действием каталитического комплекса $TiCl_4:AlEt_2Cl$, а также фракции C_9 жидких продуктов пиролиза под действием монохлоралкокситрихлорида титана.

Показано что олигомерные пленочные покрытия, полученные из дициклопентадиена или фракций жидких продуктов пиролиза, содержащих дициклопентадиен, на воздухе подвергаются окислению и структурированию. Окисление на воздухе непредельных связей в пленках происходит постепенно в течение нескольких недель и сопровождается ростом полосы поглощения карбонильных и гидроксильных групп в ИК-спектрах олигомеров. Процесс окислительного термического разложения олигомерных продуктов на основе дициклопентадиена сопровождается выделением низкомолекулярных продуктов окисления.

Авторы выражают благодарность коллегам из НАЦ ТПУ за помощь в проведении исследований образцов олигомеров.

3. Лоншакова Т.И., Ликумович А.Г. Нефтеполимерная смола Споллак. Обзорная информация. – М.: Изд-во НИИТЭХим, 1994. – 33 с.
4. Ляпков А.А., Ионова Е.И., Сутягин В.М., Никонова Н.А. Кинетические закономерности катионной полимеризации 9-винилкарбазола под действием тетрахлорида титана // Известия

- Томского политехнического университета. – 2008. – Т. 313. – № 3. – С. 59–65.
- Вайсбергер А., Проскауэр Д. Органические растворители. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1958. – 584 с.
 - Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Романова А.А. Полимеризация дициклопентадиена под действием тетрахлорида титана. // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 106–111.
 - Кузнецов Н.Н., Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Мананкова А.А. Полимеризация дициклопентадиена под действием каталитических систем на основе $TiCl_4$ // Химическая промышленность. – 2009. – № 7. – С. 367–369.
 - Дьячковский Ф.С., Ерищан М.Л., Каширенинов О.Е., Матиска Б., Мах К., Швестка М., Шилов А.Е. Исследование природы активных центров в каталитических системах $TiCl_4+AlR_2Cl$ // Высокомолекулярные соединения. – 1969. – Т. А9. – № 3. – С. 543–547.

Поступила 24.02.2011 г.

УДК 547.281;547.284;547.572

СИНТЕЗ 4-ИОД- И 4-ИДОЗИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ

М.С. Юсубов^{1,2}, А.С. Галактионова¹, Е.Н. Тверякова¹, И.А. Передерина¹, Л.А. Дрыгунова¹, М.В. Зыкова¹,
М.С. Ларькина¹, Г.А. Жолобова¹, А.П. Корж¹, А.В. Смоляков¹, Т.В. Функ^{1,2}, Ю.Ю. Мирошниченко²

¹Сибирский государственный медицинский университет, г. Томск

E-mail: yusubov@mail.ru

²Томский политехнический университет

Предложены способы получения 4-иодбензолсульфокислоты и 4-идозилбензолсульфокислоты как реагента, способного к рециклу. На примере окисления вторичных спиртов до кетонов и α -метоксилирования кетонов показаны препаративные возможности этого соединения поливалентного иода.

Ключевые слова:

Сульфирование, 4-идозобензолсульфокислота, поливалентный иод, окисление, метоксилирование.

Key words:

Sulfonation, 4-iodosylbenzenesulfonic acid, hypervalent compounds oxidation, methoxylation.

Соединения поливалентного иода (СПИ) занимают ключевое место среди реагентов органического синтеза. Особенно впечатляющими являются трансформации с использованием органических соединения иода в III и V валентных состояниях. Уникальность данных реагентов заключается в том, что они участвуют в окислительных процессах с образованием С-С- и С-Х-связей, где Х=О, N, S, Se, F, Cl, Br, I и т. д. [1–11]. В практику органического синтеза внесены такие реагенты, как диацетокси-иодобензол или фенилиодозоацетат – $PhI(OAc)_2$, фенилиодозотрифторацетат – $PhI(OCOCF_3)_2$, дихлороиодобензол или фенилиодозодихлорид – $PhICl_2$, фенил- или толилиодозодифторид – $PhIF_2$ и $4-CH_3C_6H_4IF_2$, иодозобензол, реагенты Косера, Зефирова, Десс–Мартина и т. п.

Так, например, индекс цитирования статьи [12] является высоким. Большой интерес органической химии к таким соединениям подтверждается тем, что только за последние 10 лет им посвящено более 45 обзоров и 10 монографий. Все это позволяет сделать вывод о том, что СПИ являются популярными реагентами органического синтеза. Одним из бурно развивающихся направлений в области химии СПИ является использование этих уникальных соединений как «зеленых» реагентов [13]. Такие соединения имеют преимущества, заключающиеся в возможности их к рециклу и легкости ре-

генерирования без потери активности. В рамках задачи по получению соединений поливалентного иода, способных к рециклу и возможности их применения в органическом синтезе в соответствии с принципами экологически чистой химии, была синтезирована 4-идозобензолсульфокислота окислением 4-иодбензолсульфокислоты.

Интерес к иодбензолсульфокислотам вызван тем, что эти иодароматические соединения благодаря наличию сульфогруппы обладают ощутимой растворимостью в воде. Это обстоятельство позволяет проводить реакции с участием СПИ в водной среде или в водных растворах $NaHCO_3$. Нами была выбрана 4-иодбензолсульфокислота, синтез которой не требует использования малодоступных исходных субстратов и сложных химических процедур. Стоит отметить, что 4-иодбензолсульфокислота представляет и самостоятельный интерес как исходное соединение для синтеза пепсил хлорида, который широко применяется в биохимии для анализа аминокислот, стероидных гормонов [14].

Как известно, в отличие от большинства реакций электрофильного замещения, реакция сульфирования является обратимой, и это обстоятельство требует специального подбора условий для получения целевого продукта. Помимо этого, в присутствии серной кислоты арилиодиды с электронодонорными группами претерпевают реакцию дис-