

УДК 678.742.2; 66.095.26

Студ. С. С. Шиканов

Науч. рук. проф. Э. Т. Крутько

(кафедра технологии нефтехимического синтеза  
и переработки полимерных материалов, БГТУ)

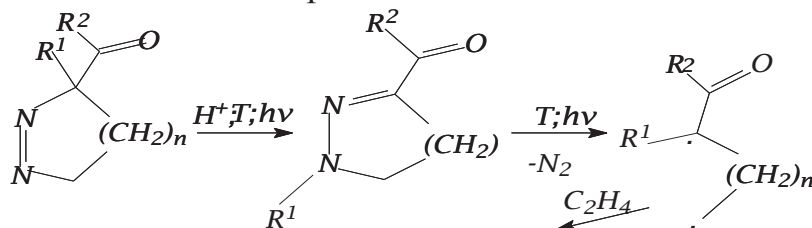
## **ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ИНИЦИИРУЮЩИЕ СИСТЕМЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ**

Широкое применение и многотоннажность производства полиэтилена не упраздняют весьма актуальные вопросы о снижении энергоемкости процесса полимеризации и получении продукта с новыми свойствами. В связи с этим интересным представляется поиск и исследование иницирующих способностей сопряженных насыщенных и олефиновых алициклических азосоединений, диеновых diaзосоединений (карбонильных и пространственно затрудненных), различных сопряженных олефиновых, карбонильных и насыщенных соединений диазирина.

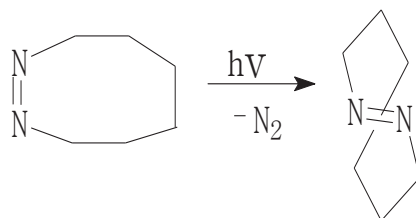
Главная в химическом отношении ожидаемая сложность при использовании diaзосоединений - это хелетропное циклоприсоединение карбенов к этилену. В случае использования указанных соединений замыкания в цикл возможно избежать за счет аллильной, карбен-карбеновой и других перегруппировок, изомеризации углеродного скелета, с превращением карбенов в различные моно- и бирадикалы (обычные, аллильные и иные). Процесс может осложняться образованием незначительных разветвлений, малых циклов (внутримолекулярная циклизация, [2+2] циклоприсоединение образующихся в процессе перегруппировок алленов) и ненасыщенностей. Внедрение пространственно затрудненных карбенов по связи С-Н малоконкурентно. Возможность триплетного (Т) и синглетного (S) состояний карбенов разнообразит и усложняет химизм процесса полимеризации. Фотолиз преимущественно дает синглетный карбен. Выигрыш энергии составляет  $E(S) - E(T) \approx 45$  кДж/моль. Стабилизация синглетного состояния осуществляется за счет уменьшения валентного угла (от  $136 - 140^\circ(T)$  до  $102^\circ(S)$ ), большего  $\sigma - p$  расщепления путем взаимодействия одной из несвязывающих орбиталей карбена с орбиталями заместителя, подающими (принимающими) электроны от термически или фотолитически генерированного карбена. «Горячие» или колебательно-возбужденные циклопропаны еще до дезактивации претерпевают мономолекулярную перегруппировку. Спиновое состояние карбена зависит от: состояния в момент образования; природы основного состояния; относительных скоростей процессов перехода внутри системы и

реакции образования продукта. Синглетным карбенам характерно хелетропное циклоприсоединение (перициклическая реакция), внедрение в С-Н связь, триплетным - двухстадийное присоединение через образование бирадикала. Активность (S)»»(T). Азот способствует превращению S→T. Дазосоединения легко разлагаются фотолизом при длине волны в интервале 245-360 нм ( $\lg \approx 1,3 \div 4,54$ ) с квантовым выходом от 0,10 до 0,85.

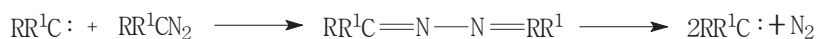
Инициирование осложняется обрывом цепи путем хелетропного циклоприсоединения; образованием  $\Delta^1$  - пиразолинов (1,3-диполярное циклоприсоединение) с изомеризацией их в  $\Delta^2$  - пиразолины и последующим распадом; образованием азинов; реакцией внедрения (для S- карбенов). 1,3- диполярное циклоприсоединение и изомеризация подобно  $\Delta^1$  - пиразолинам (n=1) в  $\Delta^2$ . Есть основания полагать, что  $\Delta^1$  выделяют азот легче, чем  $\Delta^2$ . Изомеризация с течением времени происходит и самопроизвольно в случае наличия сопряжения с радикалом. Отсутствие пространственных затруднений повышает вероятность циклизации с обрывом цепи.



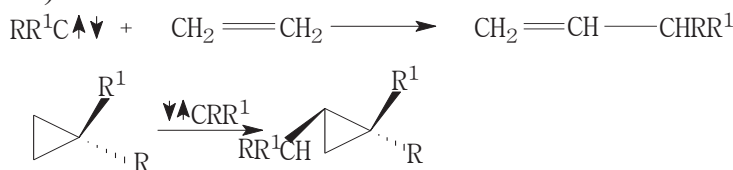
Облучение может осложняться образованием транс – изомеров:



Образование и распад азинов при повышенной температуре:



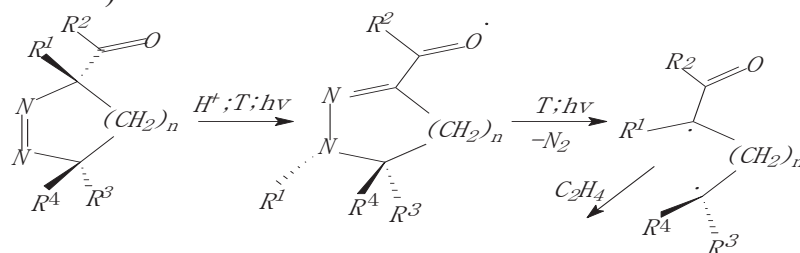
Внедрение (S)-карбена малоконкурентно в сравнении с хелетропным циклоприсоединением (особенно при объемных и разветвленных R и R<sup>1</sup>).



Механизм межмолекулярного циклоприсоединения согласно Скеллу зависит от спинового состояния карбена, соотношения скоростей инверсии спина и вращения вокруг  $\sigma$ -связи. Возможно, подобрав нужные температуру, давление и концентрации мономера и инертного газа, получится осуществить гомохиральную полимеризацию.

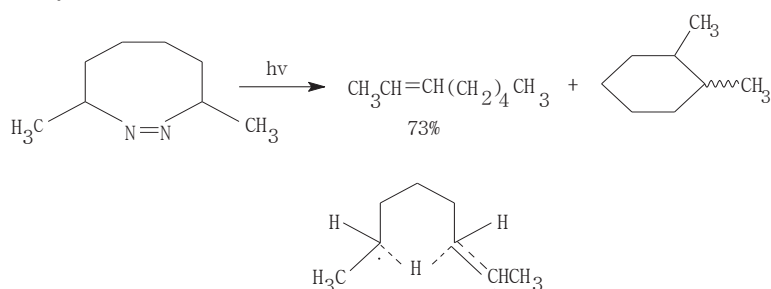
Предлагаемые соединения:

Пространственно затрудненные 3,3,7,7(8,8;9,9;10,10)-тетракилпергидро[1,2]дiaz-окины,-онины,-ецины и др. различного строения (полярные и неполярные: карбоксильные, нитрильные, эфирные и иные).

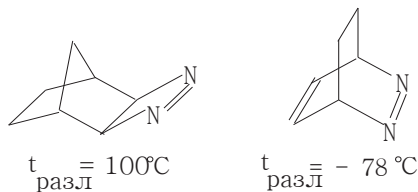


$R^i = R, COR, CN, OR, t - Bu, COOR$  и др.

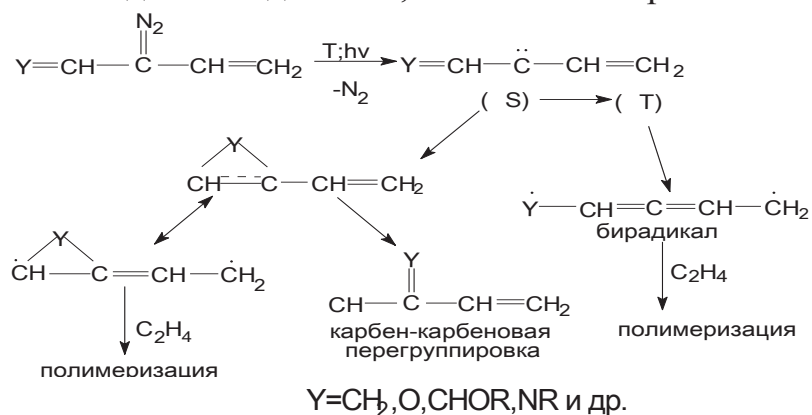
Т. к. циклы при  $n=7-11$  образуются с трудом и в малых количествах, то можно предположить, что соответствующие соединения могут обладать достаточно хорошими иницирующими способностями. Алифатические азосоединения имеют низко лежащее  $n, \pi^*$ -электронное состояние, поэтому они фотолитически распадаются преимущественно из синглетного состояния при обычной температуре и длинах волн не более 350 нм ( $lg \approx 1 \div 2$ ) с квантовым выходом от 0,011 до 1,0. При термическом деазетировании циклизация может сопровождаться образованием алкенов в результате внутримолекулярного диспропорционирования:



При наличии близко расположенной двойной связи к азо-связи возможна низкоэнергетическая согласованная [4+2]-цикловерсия в отличие от высоко энергетического [2+2]-пути:

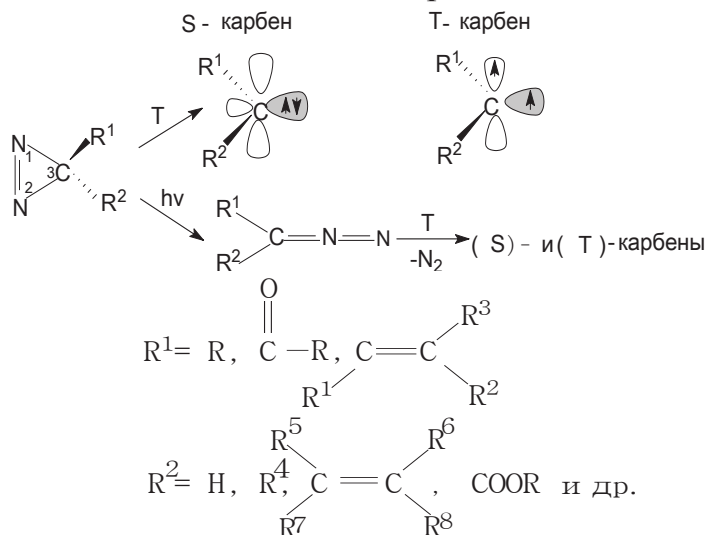


Диеновые diaзосоединения, в том числе карбонильные:



Замещенные диазирины.

В силу большей устойчивости, чем diaзосоединения (некоторые могут выдерживать нагревание до 100-160°C) и в тоже время легкости генерирования карбенов (при УФ облучении и t до 160 °C), могут служить удобными инициаторами. Образованные из них карбены по активности подобны кетеновым карбенам.



Современное состояние химии средних и макроциклов свидетельствует о возрастающем интересе к восьмичленным и другим циклам, но пока что практически методы синтеза ограничиваются реакциями Куртиса и комплексообразующими азотсодержащими соединениями аналогичными краун-эфирам и тому подобным. В виду сложности химизма и новизны предлагаемых соединений, возможность

использования указанных типов инициаторов в этом направлении требует дальнейшего детального исследования, расчета  $g$  – фактора для резонансных структур радикальных интермедиатов, синтеза соединений, а в отношении алициклических пространственно затрудненных азосоединений представляет собой проблему высокоэффективных методов получения средних и макрогетероциклов с 1,2-дiazосвязью. Ожидается, что указанные вещества могут иметь важное практическое значение в химии радикальной полимеризации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Общая органическая химия. / Под ред. Д. Бартона и У. Д. Оллиса. Т. Азотсодержащие соединения. / Под ред. И. О. Сазерленда. – Пер. с англ. / Под ред. Н. К. Кочеткова и Л. В. Бакиновского. – М.: Химия, 1982. -736 с., ил.
2. Овербергер Ч.Дж., Анселм Ж-П., Ломбардино Г. Дж. Органические соединения со связями азот-азот. - М. 1970.
3. C. Rappe, L. Knutsson, N. J. Turro, R. B. Gfgosian, J. Am. Chem. Soc. 92,2032(1970).
4. F.W.Bordwell, M.W.Carlson, J.Am.Chem. Soc.92,3377 (1970)
5. Макромолекулярные металлохелаты / А. Д. Помогайло, И. Е. Уфлянд.– М.: Химия, 1991. 304 с. – ISBN 5 – 7245 – 0500 – 2.

УДК 678.6/7:665.64

Студ. К. И. Трусков

Науч. рук. доц. А. И. Юсевич

(кафедра технологии нефтехимического синтеза  
и переработки полимерных материалов, БГТУ)

### **СИНТЕЗ НЕФТЕПОЛИМЕРНОЙ СМОЛЫ ИЗ ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ ПИРОЛИЗА**

Пиролиз углеводородного сырья является основным процессом для получения низкомолекулярных олефинов, которые используются для производства полиэтилена и полипропилена. Помимо целевых газообразных алкенов в процессе пиролиза образуются попутные жидкие продукты: пироконденсат (пиробензин или легкая смола пиролиза) и тяжелая смола пиролиза, характеризующиеся высоким содержанием непредельных углеводородов, в том числе диенов, склонных к полимеризации (таблица 1).

Поэтому одним из вариантов переработки жидких продуктов пиролиза является их полимеризация с получением нефтеполимерных смол (НПС), обладающих уникальными физико-химическими свойствами. НПС относятся к низкомолекулярным синтетическим смолам