

УДК 66.097.3

О.В. Круглякова, Е.Е. Сергеев, З.П. Пай, Т.Б. Хлебникова

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия

**РАЗРАБОТКА СТРАТЕГИИ СИНТЕЗА [2,2]-
ПАРАЦИКЛОФАНОВ, ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ ПОЛИ-ПАРА-
КСИЛИЛЕНОВЫХ ПОКРЫТИЙ, С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

Аннотация. Необходимость разработки технологий получения малотоннажных импортозамещающих химических продуктов [2,2]-парациклофанов (предшественников париленовых покрытий), обусловлена широким спектром применения и отсутствием их производства в РФ.

O.V. Kruglyakova, E.E. Sergeev, Z.P. Pai, T.B. Khlebnikova

Boreskov Institute of Catalysis of SB RAS
Novosibirsk, Russia

**DEVELOPMENT OF A STRATEGY FOR THE SYNTHESIS OF
[2,2]-PARACYCLOPHANES, PRECURSORS OF POLY-PARA-
XYLELEN COATING, USING HIGH-PERFORMANCE
CATALYSTS**

Abstract. The need to develop technologies for the production of low-tonnage import-substituting chemical products [2,2]-paracyclophanes (precursors of parylene coatings), is due to a wide range of applications and the lack of their production in Russia.

Париленовые покрытия (Парилен-D, Парилен-N, Парилен-C и др.), получаемые в условиях вакуумной пиролитической полимеризации парациклофанов (ПЦФ), являются одним из наилучших решений для защиты различных изделий от поражающих факторов и являются великолепной альтернативой стандартным подходам, основанным, например, на использовании лаков для защиты электрических компонентов печатных плат от внешних воздействий (пыль, влажность, радиация и т.д.) [1].

Эти покрытия нашли применение в радио- и электронной промышленности. Первоначально этот процесс использовался для получения покрытий только из незамещенного ПЦФ, однако в настоящее время с успехом применяются покрытия на основе замещенных. Введение заместителей в ПЦФ позволяет существенно модифицировать свойства получаемых покрытий. Париленовые

покрытия, благодаря их свойствам и особенностям технологии нанесения, можно назвать уникальным материалом, полимером XXI века. В России ПЦФ, как и его модифицированные аналоги не производятся. Важным остается получение их новых производных для изучения влияния функциональных групп на химические, электронные и структурные свойства соответствующих производных циклофана.

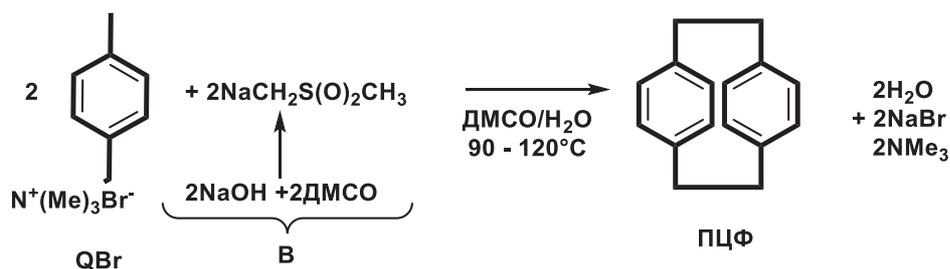
Актуальность исследований, направленных на разработку технологий получения предшественников париленовых покрытий (ПЦФ и его производных) обусловлена отсутствием их производства в РФ, что, ставит многие отрасли промышленности, производящие технику нового поколения, в прямую зависимость от зарубежных поставщиков. ПЦФ и его производные являются продуктами с высокой добавленной стоимостью и, таким образом, актуальность создания научных основ для разработки отечественных технологий обоснована необходимостью импортозамещения в устойчивом снабжении промышленных предприятий РФ. Для решения этой проблемы в представленном исследовании разработаны стратегии синтезов новых катализаторов и способов получения [2,2]-парацicloфанов. Разработка способов получения продуктов основана на использовании высокоэффективных катализаторов, российского углеводородного сырья и гибких технологических систем. Социальная значимость новых технологий заключается в существенном снижении E-фактора – экологической нагрузки на окружающую среду, а экономический эффект достигается в результате замещения импортной продукции. Создание отечественной технологии получения широкого ассортимента [2,2]-парацicloфанов, предшественников для получения защитно-изолирующих пленок на различных изделиях, эксплуатируемых в особо жестких условиях, решает проблему обеспечения российских предприятий импортозамещающей продукцией.

Технологическая стратегия получения замещённых ди-пара-ксилиленов (циклофанов) заключается в осуществлении синтеза, включающего четыре основных стадии: а) галогенирование пара-ксилола, с получением замещенного в кольцо производного (может быть заменена на заключительную стадию каталитического галогенирования ди-пара-ксилилена); б) галогенирование алифатического заместителя пара-ксилола; в) аминирование полученного на предыдущей стадии 4-метилксилилгалогенида с образованием соответствующей аммонийной соли; г) каталитическая стадия циклизации аммонийной соли с получением пара-ксилиленового димера. Стадии синтеза парацicloфана и его

галогенирования являются наиболее проблемными (низкий выход целевых продуктов). В связи с этим интенсификация этих стадий путем применения новых катализаторов и выбора оптимальных условий проведения реакций является ключевым решением.

Недостатками ряда способов получения ПЦФ, описанных в литературе, являются: многостадийность синтеза ПЦФ; небольшой выход целевого продукта; необходимость использования дополнительных реактивов в нестехиометрических количествах. Другие известные методы имеют большое время реакции, необходимое для достижения приемлемых выходов ПЦФ (около 70%); либо отсутствие возможности повторного использования, выбранных оснований для получения ПЦФ при новой загрузке аммонийной соли на стадии образования ди-*пара*-ксилиленового димера [2].

В связи с этим при создании основ технологии получения ПЦФ основное внимание уделено разработке нового эффективного суперосновного катализатора реакции циклизации аммонийной соли 4-метилксилилгалогенида с получением *пара*-ксилиленового димера, позволяющего повысить конверсию субстрата и селективность по целевому продукту.



В результате проведенных исследований разработан способ получения ПЦФ, исходя из соответствующих *N,N,N*-триметил-4-метилбензил аммонийных солей, путем проведения реакций элиминирования по Гофману и сочетания по Винбергу, где в качестве оснований, иницирующих элиминирование, используют предварительно синтезированные демсилат-анионы.

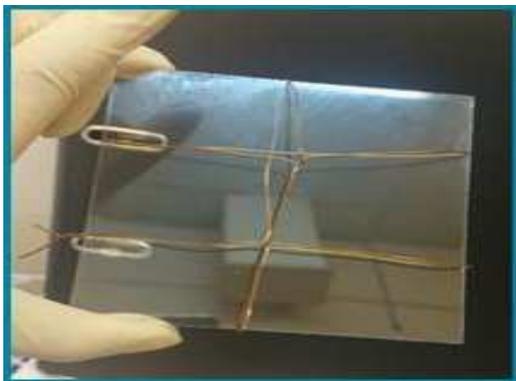


Рис. 1 - Полипараксилиленовое покрытие на основе Парилена С

Предложенный подход к синтезу ПЦФ увеличивает эффективность способа получения целевого продукта путем проведения реакции циклизации *N,N,N*-триметил-4-метил-бензил аммонийных солей в

температурном интервале 105 – 120 °С, атмосферном давлении в среде (ДМСО+Н₂О) без образования побочного полимерного продукта и с высоким выходом ПЦФ, что снижает время синтеза, и дает возможность повторного использования основного катализатора при значительном упрощении процесса.

Выводы

В результате разработан новый отечественный способ получения ди-*пара*-ксилилена и одного из его производных, а именно дихлор-ди-*пара*-ксилилена – импортозамещающего продукта исходного



Рис. 2 - Реактор для масштабирования синтеза [2,2]-парацicloфана

соединения для изготовления пленочных полимерных покрытий Парилена С. Разработанный процесс позволяет изготавливать продукт без использования стадии высокотемпературного крекинга ксилола с общим выходом многостадийного синтеза не менее 20% (в существующих способах получения выход составляет 2-8%).

Создана установка получения дихлор-ди-*пара*-ксилилена; проведены испытания по применению продукта для создания ПХПКП (плёнок); на основе проведенных с положительным результатом климатические испытания покрытий полученный разработанным способом дихлор-ди-*пара*-ксилилен рекомендован к применению.

Список использованных источников

1. Париленовый индекс 2000. Под ред. WFBeach, с. 135 www.wfbeach.com.
2. Gogin L.L. , Yushchenko D.Y. , Konev V.N. , Sergeev E.E. , Zhizhina E.G. , Khlebnikova T.B. , Pai Z.P. Ways of Synthesizing Dichloro-[2,2]-Paracyclophane: A Review. *Catalysis in Industry*. 2019. V.11. N1. P.34-44. DOI: 10.1134/S2070050419010057