

UOT 547.514.46

TSİKLOPENTİLAKRİLAT MONOMERLƏRİNİN SİNTEZİ

M.K.Məmmədov, İ.M.Quliyeva

Azərbaycan Milli EA-nın Y.H.Məmmədaliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu
AZ 1025, Bakı, Xocalı pr., 30; e-mail: anipcp@casc.science.az

Məqalə tsiklopentanol, tsiklopenten və akril turşuları əsasında katalizatorlar KU-2-8 (H forma), naftalin-1,5-disulfoturşu və $BF_3O(C_2H_5)_2$ iştirakı ilə efirləşmə, həmçinin, tsikloalkilləşmə reaksiyaları vasitəsilə tsiklopentilakrilat monomerlərinin sintezinə həsr olunmuşdur. Alınmış monomerlərin fiziki-kimyəvi xassələri təyin olunmuş və quruluşları təsdiq edilmişdir.

Açar sözlər: tsiklopenten, akril turşusu, efirləşmə reaksiyası

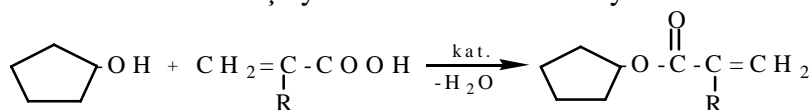
Son illərdə akrilat monomerləri sənayenin müxtəlif sahələrində: lak-boya materiallarının [1, 2], böyüdücü linzaların [3], süni dişlərin hazırlanmasında, yüksək keyfiyyətli yapışqanların [4,5], tipografik boyaların [6], televizor və kompyuter üçün displeylərin [7] və s. hazırlanmasında istifadə olunur. Akrilat monomerlərinin gündən-günə tətbiq sahələrinin sürətlə genişləndirilməsi bu istiqamətdə tədqiqatların intensiv surətdə aparılmasını və yeni səmərəli sintezi üsullarının təkmilləşdirilməsini tələb edir.

Əvvəlki apardığımız tədqiqat işlərində biz tsikloheksanol, eləcədə, onun alkil törəmələrinin akrilat turşuları ilə efirləşməsi və tsikloheksenə həmin turşuların katalitik birləşməsi nəticəsində tsikloheksilakrilat monomerlərinin sintezi üsulunu işləyib

hazırlamışıq [8, 9]. Göstərilmişdir ki, istər tsikloheksanolun efirləşməsindən, istərsə də tsikloheksenə akril turşularının birləşdirilməsindən yüksək çıxımla tsikloheksilakrilatlar alınır.

Təqdim olunan məqalə tsiklopentilakrilat (TPA) monomerlərinin texnoloji, ekoloji və iqtisadi baxımdan səmərəli sintezi üsulunun işlənilib hazırlanmasına həsr olunmuşdur. Tsiklopentanolun akril turşuları ilə efirləşmə reaksiyasında katalizator olaraq KU-2-8 (H-forma) və naftalin-1,5-disulfoturşudan (NDS) istifadə olunmuşdur.

Sübut edilmişdir ki, efirləşmə reaksiyasında məlum olan proton turşulardan H_2SO_4 və digər Lyüis katalizatorlarından fərqli olaraq KU-2-8 H-forması və NDS TPA-ın alınmasında daha yüksək nəticələr göstərir:



R = H ; CH₃

Ona görə tsiklopentanolun (TPO) akril turşuları (AT) ilə efirləşmə reaksiyasında hər iki katalizatorlardan istifadə edilmişdir.

İstifadə olunan katalizator KU-2-8 H-formaya xlorid turşusu vasitəsi ilə məlum üsulla çevrilmişdir [10].

Reaksiya efirləşmə olduğu üçün sistemdə əmələ gələn su molekullarını oradan kənarlaşdırmaq, eləcədə dönərliyi aradan qaldırmaq üçün proses Din-Stark qurğusunda aparılmış və benzoldan həlledici kimi istifadə olunmuşdur. Reaksiyanın optimal şəraitini tapmaq üçün TPA-ın çıxımına təsir edən amillər öyrənilmişdir. Alınan nəticələrə əsasən

reaksiyanın optimal şəraiti aşağıdakı kimi müəyyənləşdirilmişdir:

TPO-un AT ilə mol nisbəti 1:1.1, reaksiyanın temperaturu 80-82°C, katalizatorların miqdarı 4.3% TPO- un kütləsinə görə, müddət 4-6 saat. Reaksiyada ilkin maddə AT-un və alınan TPA- ın polimerləşməsinin qarşısını almaq üçün 0.1% (AT kütləsinə görə) hidroxinondan istifadə edilmişdir. Reaksiyada həlledici olaraq benzol götürülmüşdür.

Tapılmış optimal şəraitdə TP-un akril turşuları: AT və MAT ilə hər iki katalizatorun iştirakı ilə efirləşmə reaksiyası tədqiq olunmuş və alınan nəticələr cədvəl 1- də verilmişdir.

Cədvəl 1. TP- un AT ilə efiirləşməsindən TPA monomerlərinin alınmasına katalizatorların təsiri (benzol 150 ml, hidroxinon 0.1% AT-a görə)

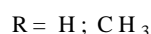
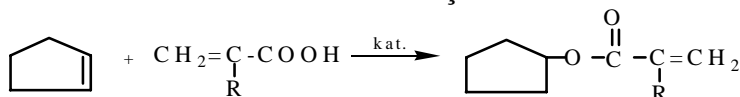
Reaksiyaya götürülüb, q			Katalizator %		Reaksiyanın şəraiti		Alınmış efiir	
TP	AT	MAT	KU-2-8	NDS	Temperatur, °C	Müddət, saat	Quruluşu	%
86.0	79.2	-	4.3	-	80-82	6		90.2
86.0	-	94.6	4.3	-	80-82	6		88.9
86.0	79.2	-	-	4.3	80-82	5		96.9
86.0	-	94.6	-	4.3	80-82	5		94.8

Cədvəldən görüldüyü kimi reaksiyanın axıra kimi getməsi üçün KU-2-8 katalizatorundan istifadə etdikdə 6 saat tələb olunduğu halda, NDS tətbiq etdikdə isə o 5 saat müddətində yekunlaşır. TPA monomerlərinin çıxımında NDS- in iştirakı ilə KU-2-8 nisbətən daha yüksək olur (94.8-96.9 %).

KU-2-8 katalizatorunun üstün cəhəti ondan ibarətdir ki, reaksiya qurtardıqdan, yəni

suyun ayrılması dayandıqdan sonra o efiirədən süzüləməklə asanlıqla ayrılır.

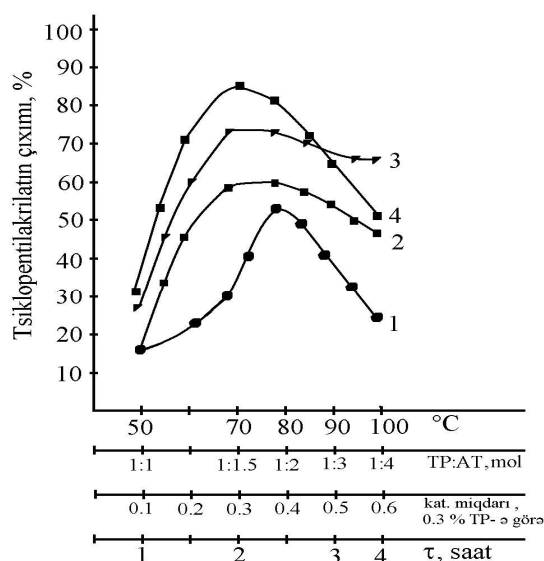
Tədqiqatların ikinci mərhələsi tsiklopentənə (TP) AT-nun birləşməsindən akrilat monomerlərinin sintezi olmuşdur. Bu mərhələdə $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ katalizatorundan istifadə edilmişdir. Aparılan təcrübələrdən belə nəticə çıxarılmışdır ki, götürülmüş katalizator AT-nu TP-ə birləşdirərək TPA monomerlərinə çevirmək xassəsinə malikdir:



Reaksiyanın optimal şəraitini tapmaq üçün biz müxtəlif amillərin - temperaturun (50-100°C), reaksiyaya daxil olan ilkin birləşmələrin TP və AT- nun mol nisbətlərinin (1:1-4), $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ katalizatorun miqdarının 0.1-1.0% və müddətin (0.5-5 saat) alınan TPA-ın çıxımına təsirini öyrənmişik. Təcrübələrdən alınan nəticələr şəkildə verilmişdir.

Göstərilən şəkildən görüldüyü kimi TPA aşağıda göstərilən optimal şəraitdə maksimum çıxım təşkil edir:

Temperatur 80°C
 TP:AT 1:1.5 mol
 Reaksiyanın müddəti 2.5 saat
 Katalizator $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 0.3% TP-in kütləsinə görə
 Reaksiyaya 0.1 q hidroxinon daxil edilmişdir.
 TP-ə AT- nun birləşdirilməsi nəticəsində 88.0 % çıxımla TPA alınır.



TPA-ın çıxımına temperaturun (1), TP:AT mol nisbətlərinin (2), $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ katalizatorun miqdarının (3) və müddətin (4) təsiri.

TPA monomerinin alınması şəraitində biz TP-ə MAT-ın birləşdirilməsi reaksiyasını da öyrəndik. Reaksiyanı aşağıdakı üsulla apardıq. 250 ml ölçüsü olan polad ampulaya 68.0 q təzə qovulmuş TP, 129.0 q MAT, 2.04 q $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ və 0.1 q hidroxinon tökülərək ağzı bağlanır və 2.5 saat müddətində 80°C qızdırılır. Reaksiya qurtardıqdan sonra ampula soyudulur, katalizat distillə suyu ilə yuyulur, maddə MgSO_4 -də qurudulur və tərkibinə 0.1 q yeni hidroxinon tökülərək qovulur, nəticədə 130.9 q (85.0%) TPMA monomeri alınır.

Alınmış TPA və TPMA monomerlərinin xromatoqrafik üsulla təmizlik dərəcəsi təyin

Cədvəl 2. TPO-un və TP-nin AT ilə əmələ gətirdikləri efirlərin fiziki-kimyəvi xassələri və təmizlik dərəcələri:

Reaksiyaya götürülmüş ilkin maddələrin quruluşu		Alınmış akrilat efirləri	Qaynama temp., 25°C / mm.c.süt	d_4^{20}	n_d^{20}	Təmizlik dərəcəsi, QMX, %
	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$		55.0	0.9645	14314	99.5
	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$		55.0	0.9651	1.4315	99.8
	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$		73.0	0.9461	1.4407	99.0
	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$		73.0	0.9472	1.4405	98.9

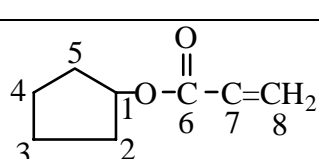
Sintez olunmuş TPA-ın quruluşlarını təsdiq etmək üçün onların İQ və NMR üsullarla spektrləri çəkilmişdir.

İQ spektrlərdə TPA- a aid xarakterik udulma xətləri müşahidə olunmuşdur: 1730 və 1200-1215 sm^{-1} molekulun tərkibində mürəkkəb efir, 1380 sm^{-1} metil, 2800-3000 və 1420 sm^{-1} udulma zolaqları birləşmədə CH və CH_2 - qrupların olmasını təsdiqləyir.

Molekulun tərkibində vinil və vinilidin qruplarının olmasını isə 890 və 910 sm^{-1} – də, 1640 sm^{-1} isə C=C rabitəsinin udulma xətlərinin mövcudluğunu sübut edir.

Spektrdə ikiqat rabitənin ^1H protonlarının kimyəvi udulma xətləri 6.60-7.00 m.h. özlərini göstərir. Tsiklopentil həlqəsinin hidrogen protonlarının kimyəvi sürüşməsi 2.22-4.46 m.h.-dir.

Cədvəl 3. Sintez olunmuş tsiklopentilakrilatın NMR ^1H və ^{13}C göstəriciləri

Maddənin quruluşu	NMR, kimyəvi sürüşmə, δ , m.h.	
	^1H	^{13}C
	2.22 d(2H, CH_2), 2.44 d(2d, CH_2), 2.64 d(2H, CH_2), 2.88 d(2H, CH_2), 4.46 d(H, CH), 6.60 s(H, CH), 7.00 s(2H, CH_2)	18.4 (C^2), 24.0 (C^3), 28.8 (C^4), 36.5 (C^5), 68.7 (C^1), 138 (C^6), 122.1 (C^7), 126.1 (C^8)

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Tsiklopentanolun akril turşuları ilə katalizator KU-2-8 H-formasının iştirakı vasitəsilə aparılmış efirləşmə reaksiyası Din-Stark cihazı ilə təchiz olunmuş qurğuda aparılmışdır. Reaksiya qurtardıqdan sonra katalizator süzülüb ayrılır və katalizatdan əvvəlcə atmosfer altında benzol qovulur və sonrs vakuumda əsas maddələr distillə edilərək ayrılır.

Tsiklopentənə akril turşularının birləşdirilməsi isə avtoklav tipli paslanmayan polad ampulada aparılmışdır. Reaksiya qurtardıqdan sonra katalizat distillə su ilə yuyulur və MgSO_4 üzərində qurudulub qovularaq əsas maddələr - akrilat monomerləri ayrılmışdır.

Alınmış akrilat monomerlərinin təmizlik dərəcəsi QMX üsulla xromatoqraf LXM-8MD vasitəsilə təyin olunmuşdur. Analizin şəraiti belə olmuşdur: kalonkanın uzunluğu 1.5 m,

maye faza 10%-li etilenqlikolsuksinat sferoxrom üzərinə çökdürülmüş halda, buxarlandırıcının və kolonkanın temperaturları 250, 120°C, aparıcı helium qazının sürəti isə 45 ml/dəq. olmuşdur.

Alınmış monomerlərin quruluşu isə İQ-şüalanma ilə UR-20 aparatında, NMR ^1H və ^{13}C spektrləri isə “Bruker” AV-300 mHs qurğusunda çəkilmişdir. Həlləddici olaraq aseton d_6 - istifadə olunmuşdur.

İstifadə olunan ilkin birləşmələr və onların fiziki-kimyəvi göstəriciləri belə olmuşdur:

AT $T_{qay.}$ - 141°C, d_4^{20} 1.050, n_d^{20} 1.4211
 MAT $T_{qay.}$ - 161°C, d_4^{20} 1.0151, n_d^{20} 1.4315
 TPO $T_{qay.}$ - 141°C, d_4^{20} 0.9478, n_d^{20} 1.4530
 TP $T_{qay.}$ - 45°C, d_4^{20} 0.7762, n_d^{20} 1.4226

Maddələr təzə qovulmuş və onların fiziki-kimyəvi göstəriciləri ədəbiyyatdakı göstəricilərə uyğun olmuşdur [11-13].

ƏDƏBİYYAT

1. Мамедов М.К., Азизов А.Г., Набиева Е.К. Синтез поли-экзо-бицикло[2.2.1]гепт-2-илакрилата. // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2001. № 4 (7). С. 46
2. Пат. 6576717 США. 1995 / Ремонтные окрасочные системы с высокой долговечностью наносимых покрытий. РЖХ. 2004. ЗУ137П.
3. Sharma P.R., Zhou P., Frisch H.L. et al. // Polym. Sci. A. 1999. T.37. № 9. P. 1245

4. Пат. 6417244 США. Композиции на основе окислов металлов / Заявл. 13.10.2000. Опубл. 09.07.2002. РЖХ, 2003, 2С322П.
5. Пат. 6576711 США. 2001. Полимерные материалы для изготовления основы зубов. РЖХ. 2003. 24Т254П.
6. Заявка 1323795 ЕПВ. Печатные краски радиационного отвердителя/ Заявл. 20.12.2001, опубл. 02.07.2003. РЖХ, 2003. 4У150П
7. Пат. 1319138 Франция. Procédé de preparation d'esters dacides monokarboxylygues super iens / Сем. Abst., 1964, v.60. N21. p.423.
8. Məmmədov M.K., Quliyeva İ.M., Əliyeva R.V. Tsikloheksil(met)akrilatlar və onların alkil törəmələrinin sintezi. // Azərb. Kimya jurnalı. 2009. №2. S.131.
9. Məmmədov M.K., Əzizov A.H., Quliyeva İ.M. Tsikloheksen və (met)akrilat turşulu əsasında akrilat monomerlərinin sintezi //Azərb. Kimya jurnalı. 2010. №4. S. 34.
10. Аширов А. Ионообменная очистка сточных вод растворов и газов.М.: Химия. 1983. С. 293
11. Fluka. Chemika - Bio Chemika. 1993/94. P.41.
12. Фрайштат Д.М. Реактивы и препараты для микроскопии. Справочник. Химия. 1980. С. 216.
13. Гарановский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Киев. Науково Думка.1974. 991 с.

СИНТЕЗ ЦИКЛОПЕНТИЛАКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

М.К. Мамедов, И.М. Кулиева

Статья посвящена синтезу циклопентилакриловых мономеров путём этерификации на основе циклопентена и акриловых кислот с использованием катализаторов КУ-2-8 (Н-форма), нафталин-1.5.-дисульфокислоты и $BF_3O(C_2H_5)_2$, а также циклоалкилированными реакциями. Определены физико-химические свойства и доказана структура полученных мономеров.

Ключевые слова: *циклопентен, акриловая кислота, этерификация*

SYNTHESIS OF CYCLOPENTHYLACRYLATE MONOMERS

М.К. Mamedov, I.M. Guliyeva

This article deals with the syntheses of cyclopenthylacrylate monomers acting of catalyzators which are KU-2-8 (H-form), naphthalyn-1.5-disylfoacid and $BF_3O(C_2H_5)_2$ based on the cyclopenthen and acrylic acids, by the way etherification through the use of cycloalkylation reactions. The physico-chemical properties of synthesized acrylic monomers have been determined and structures proved.

Keywords: *cyclopentene, acrylic acid, etherification*

Redaksiyaya daxil olub 25.08.2011

