

УДК 547.291/293+547.599

СИНТЕЗ НОВЫХ МОНОМЕРОВ - 8-АЦЕТОКСИТЕТРАЦИКЛОДОДЕЦИЛ-3-(МЕТ)АКРИЛАТОВ

М.К.Мамедов, Э.Г.Махмудова, Х.Г.Гурбанова

*Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г.Мамедалиева
Национальной АН Азербайджана.*

Az 1025, проспект Ходжалы, 30: e-mail: markazmamedov@mail.ru

Изучены реакции присоединения (мет)акриловых кислот к ацетокситетрациклододецену в присутствии катализатора $BF_3 \cdot OEt_2$ и в результате синтезированы новые мономеры - ацетокситетрациклододецил(мет)акрилаты с выходом 83.3-87.5%. Определены их состав, структура, физико-химические свойства.

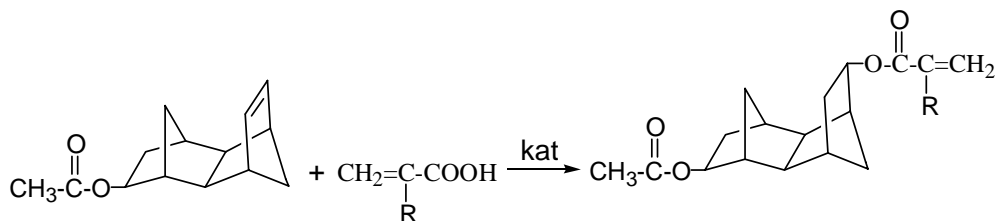
Ключевые слова: *дициклопентадиен, винилацетат, 8-ацетокситетрациклододец-3-ен, эфират трехфтористого бора, акриловые кислоты.*

Известно, что циклоалкилакрилаты успешно применяются в качестве мономеров для получения различных полимерных продуктов, которые широко используются как суперклеи зубных протезов, при приготовлении оптических линз, типографических красок, в медицине - для покрытия лекарственных препаратов [1-4].

Учитывая актуальность проблемы синтеза новых реакционноспособных мономеров, нами ранее синтезирован ряд мономеров моно-, би-, три- и их различных функциональнозамещенных акрилатов [5-9]. Показано, что синтезированные акрилаты являются реакционноспособными мономерами для получения практически ценных полимерных продуктов [10,11].

В настоящей работе проведены исследования синтеза новых 8-ацетокситетрацикло-ло[4,4,1^{2,5},1^{7,10},0^{1,6}] додецил-3-акрилатных мономеров. С этой целью изучена реакция каталитического присоединения (мет)акриловых кислот (АК и МАК) к 8-ацетокситетрацикло[4,4,1] додецен-3-ену (АОТЦДД).

Для присоединения акриловых кислот к АОТЦДД применяли протонные и апротонные кислоты: $HClO_4$, H_2SO_4 , $AlCl_3$, толуолсульфокислоты, КУ-2-8 и $BF_3 \cdot OEt_2$. Результаты полученных данных показали, что для синтеза 8-ацетокситетрацикло-[4,4,1^{2,5},1^{7,10},0^{1,6}]тетрадодецил-3-(мет)акрилатов (АОТЦДДАК, АОТЦДДМАК) самым эффективным катализатором оказался эфират трехфтористого бора ($BF_3 \cdot OEt_2$):



R=H; CH_3

Для нахождения оптимальных условий реакции нами изучено влияние различных факторов на образование

АОТЦДДАК: температуры, мольного соотношения реагирующих компонентов

АОТЦД и АК. Полученные результаты представлены в табл.1.

Как видно из таблицы, реакция присоединения АК к АОТЦД исследована в интервале температур 70-110°C. При этом с повышением температуры реакции от 70 до 90°C выход акрилата увеличи-

вается от 49.2 до 68.0%. Дальнейшее повышение температуры до 110°C не приводит к увеличению акрилата. Поэтому при найденной оптимальной температуре изучено влияние соотношения реагирующих компонентов АОТЦД и АК в интервале 1:1.0-1.5.

Табл. 1. Влияние температуры и мольного соотношения АОТЦД и АК на выход АОТЦДАК (количество $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ -0.5%, продолжительность 4 ч.)

Температура, °С	Мольное соотн. АОТЦД:АК	Взяты в реакцию, г		Выход, АОТЦДАК	
		АОТЦД	АК	г	%
70	1:1	44.0	14.4	28.7	49.2
80	1:1	44.0	14.4	33.2	56.8
90	1:1	44.0	14.4	39.7	68.0
100	1:1	44.0	14.4	39.6	67.9
110	1:1	44.0	14.4	39.0	67.0
90	1:1,1	44.0	15.12	41.4	71.0
90	1:1,2	44.0	15.84	42.3	72.5
90	1:1,3	44.0	16.56	44.1	75.6
90	1:1,4	44.0	17.28	43.2	74.0
90	1:1,5	44.0	18.00	42.0	72.0

Из полученных результатов исследований выявлено, что оптимальным мольным соотношением реагирующих компонентов АОТЦД и АК является 1:1.3, при котором выход АОТЦДАК составляет 75.6%.

Изучено также влияние количества катализатора эфира трифтористого бора ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) и продолжительности реакции на выход акрилового эфира АОТЦД-а, результаты этих исследований показаны на рис.1.

Из рис.1 видно, что при увеличении количества катализатора $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ от 0.3 до 0.7% масс на взятый АК выход акрилатного мономера возрастает от 40.0 до 84.4% (кривая 1). Дальнейшее увеличение количества катализатора до 0.9% приводит к отрицательному результату - заметному уменьшению выхода целевого продукта АОТЦДАК до 64.0%. Поэтому оптимальным количеством катализатора $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ для синтеза акрилатного мономера является 0.7% масс.

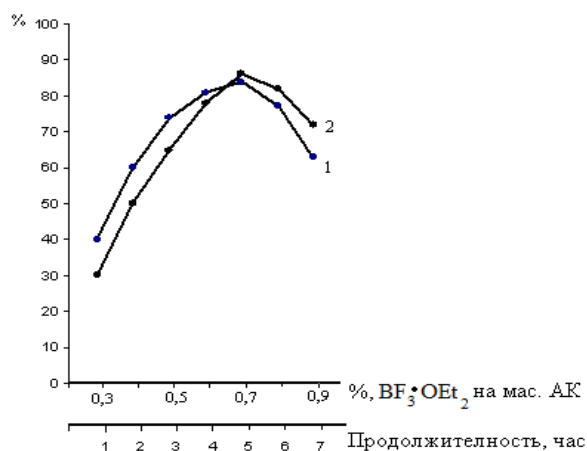


Рис.1. Зависимость выхода АОТЦДАК от количества катализатора $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (кривая 1), и продолжительности реакции (кривая 2).

Что же касается влияния продолжительности реакции на выход целевого продукта - акрилатного мономера, то при продолжительности реакции 5 часов достигается наиболее высокий выход АОТЦДАК, который при дальнейшем увеличении продолжительности реакции до 7 часов уменьшается за счет образования побочных продуктов -

олигомеров полученного акрилата и исходного соединения АК.

Таким образом, в результате проведенных исследований найдены оптимальные условия реакции присоединения АК к АОТЦДД в присутствии катализатора $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$: мольное соотношение АОТЦДД к АК 0.1-1.3; количество катализатора $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{Et})_2$ 0.7% масс АК, температура 90°C , продолжительность опыта 5 часов. При этом выход АОТЦДДАК составляет 87.5%. Необходимо отметить, что в реакции применен также ингибитор гидрохинон в количестве 0.1% на АК.

При найденных оптимальных условиях для получения АОТЦДДАК проведено также присоединение МАК к

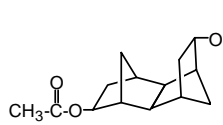
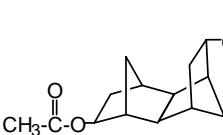
АОТЦДД-у в результате чего был синтезирован АОТЦДДМАК.

В реакцию взяли 44.0 г АОТЦДД, 19.8 г МАК и 0.12 г $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ и 0.1г гидрохинона, смесь при перемешивании нагревали при 90°C в течение 5 часов. После завершения опыта вакуумной перегонкой выделяли 51.0 г АОТЦДДМАК, что составляет 83.3% .

Степень чистоты синтезированных АОТЦДДАК в АОТЦДДМАК мономеров исследована хроматографическим анализом. Анализ показал, что синтезированные соединения имеют чистоту 99.5% и 99.0%.

Определены их физико-химические свойства, которые приведены в табл.2.

Табл. 2. Физико-химические константы синтезированных акрилатных мономеров

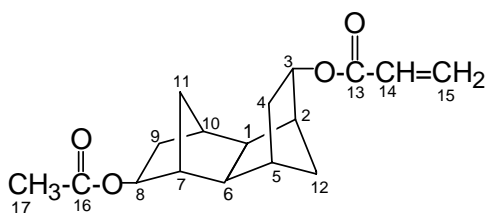
Структура	Мол. масса	Темп.кип. $^\circ\text{C}/5$ мм рт.ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	Выход %
	292.3	157-159	1.1082	1.5158	87.5
	306.3	164-166	1.1068	1.5175	83.3

Структуры синтезированных акриловых эфиров доказаны ИК- и ЯМР ^1H и ^{13}C спектральными методами анализа.

В ИК-спектре проявляются полосы поглощения в области 1361 , 2960 cm^{-1} , доказывающие наличие метильной ($-\text{CH}_3$) группы, в области 870 и 910 cm^{-1} винильной группы ($\text{CH}_2=\text{CH}-$), 1039 cm^{-1} , 1269 cm^{-1} ,

1718 cm^{-1} сложноэфирной группы, 944 cm^{-1} , 1084 cm^{-1} ($-\text{CH}_2$) группы в циклическом кольце, 1405 cm^{-1} , 2937 cm^{-1} (CH_2-) и ($\text{CH}-$) групп в молекуле ацетокситетрациклододэцилакрилата. На рис.2 показан ИК спектр ацетокситетрациклододэцилакрилата.

Спектр ЯМР ^1H АОТЦДДАК, δ , м.д.:



H^1 -2.35; H^2 -2.20; H^3 -4.65; H^4 -1.42; H^5 -2.25; H^6 -2.30; H^7 -2.12; H^8 -1.91; H^9 -1.87; H^{10} -2.00; H^{11} -1.80; H^{12} -1.75; H^{14} -6.25; H^{15} -5.80; H^{17} -1.68;

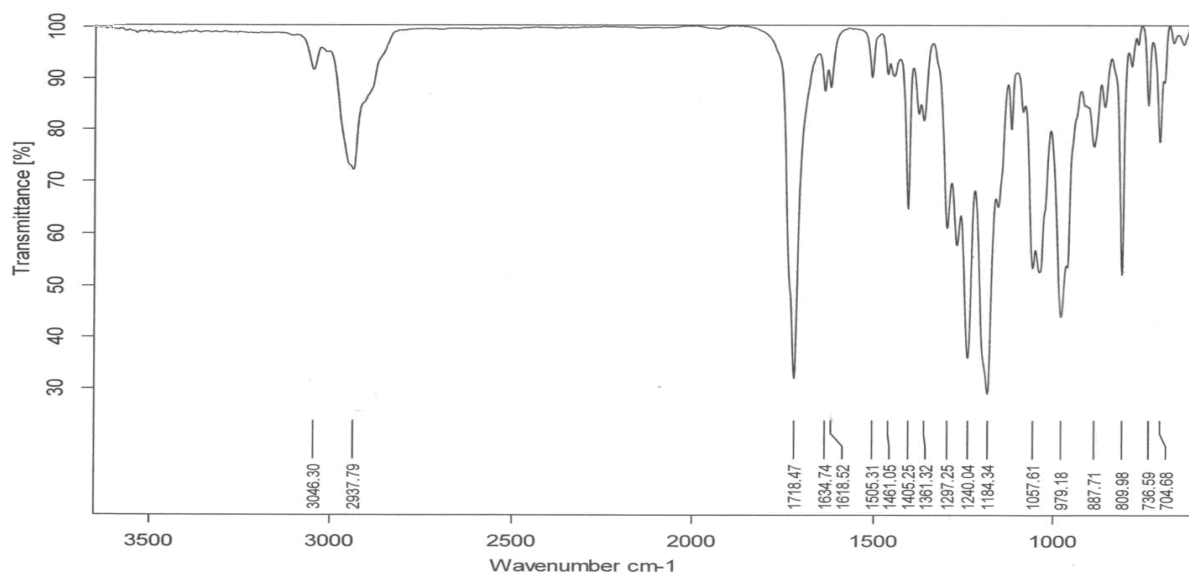


Рис.2. ИК спектр АОТЦДАК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Степень чистоты и состав синтезированных акриловых мономеров, а также чистота исходных компонентов определены ГЖХ анализом на хроматографе ЛХМ-8 МД. Жидкая фаза - 10% полиэтиленгликольсукцината на сферохроме, длина колонки 1.5 м скорость газа-носителя-гелия 50 мл/мин. ИК спектр снимали на спектрометре «Bruker» (Германия). ЯМР спектры сняты на приборе «Bruker» с частотой 300 МГц в растворителе ацетоне- D_6 .

Реакцию присоединения акриловой кислоты к АОТТДД в присутствии катализатора $BF_3 \cdot OEt_2$ проводили на алкилирующей установке, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником и термометром.

После завершения реакции катализатор удаляли промыванием дистиллированной водой, сушили катализат над безводным $MgSO_4$ и вакуумной перегонкой выделяли целевой продукт.

Исходные соединения АОТЦДД получили взаимодействием дициклопентадиена с винилацетатом. Исходные соединения имели следующие физико-химические константы:

АОТЦДД: Т.кип. $128-130^{\circ}C/9$ мм.рт.ст., d_4^{20} 1,1152; n_D^{20} 1,5117; АК: Т.кип. $141^{\circ}C$; d_4^{20} 1,063; n_D^{20} 1,4224; МАК: Т.кип. $160,5^{\circ}C$; d_4^{20} 1,035; n_D^{20} 1,4314; $BF_3 \cdot OEt_2$: Т.кип. $126^{\circ}C$; n_D^{20} 1,154.

Физико-химические константы совпали с литературными данными [10-12].

ВЫВОДЫ

1. Изучена реакция присоединения акриловой кислоты к 8-ацетокситетрацикло-[4,4,1^{2,5},1^{7,10},0^{1,6}] додец-3-ену в присутствии катализатора $BF_3 \cdot OEt_2$, найдены оптимальные условия синтеза мономера 8-ацетокситетрацикло-[4,4,1^{2,5},1^{7,10},0^{1,6}] додец-3-илакрилата с выходом 87.5%.

2. При найденных оптимальных условиях реакции проведено также каталитическое присоединение метакриловой кислоты к 8-ацетокситетрацикло-[4,4,1^{2,5},1^{7,10},0^{1,6}] додец-3-ену и в результате синтезирован новый мономер 8-ацетокситетрацикло-[4,4,1^{2,5},1^{7,10},0^{1,6}] додец-3-илметакрилат с выходом 83.3%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Koji Yamauchi, Jeremy R., Lizotte N., Timothy E. Long. // Makromolekules. 2003.36.№4.c.1083-1088.
2. Пат. 6576711 США. (2003). Kobayashi Kenichi, Kumagul Tomohiro. РЖХ. 2003. 24Т.254П.
3. Пат. 6548221 США. Заявка 11.009096 Япония. 2003. РЖХ. 2004.2Н209П. Vetani Yasunori, Inoue Hiroki.
4. Заявка 19952449. Германия 1999. РЖХ.2002. 8Н26П.
5. Мамедов М.К., Набиева Е.К., Джафарова Э.Н. Синтез и превращения норборниловых эфиров акриловой кислоты. / ЖОрХ. 2001.Т.37., Вып.12. С. 1781-1783.
6. Мамедов М.К., Джафарова Э.Н., Расулова Р.А. Получение и превращение трицикло-[5.2.1.02.6] дец-3-ен-8(9)-илакрилата. //Азерб. хим.журнал. 2005. № 2. С. 116-122.
7. Мамедов М.К., Пиралиев А.Г., Расулова Р.А. Синтез бицикло [2.2.1]гептиловых моноэфиров алифатических диолов. // Журнал Прикладной Химии. 2009. Т.82. № 3. С. 521-523.
8. Мамедов М.К., Кадырлы В.С., Альнагиева Н.Г. Синтез 5-бутоксидицикло[2.2.1]гепт-2-ил(мет)акрилатов. // ЖОрХ. 2012. Т.48. Вып.6. С. 871-873.
9. Мамедов М.К., Расулова Р.А., Велиева С.А. Синтез акрилатов на основе тетрациклододесена и его метилпроизводного. // Журнал Прикладной Химии. 2012. Т.85. Вып. 2. С. 341-344.
10. Гороновский Н.Т., Назаренко Ю.Г., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Киев: Наукова думка. 1974. С. 992.
11. Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза Т. 1. М.: Мир. 1970. С. 446.

YENİ MONOMERLƏR - 8-ASETOKSİTETRATSİKLODODESİL-3-(MET)AKRİLATLARIN SİNTEZİ

M.K.Məmmədov, E.Q.Mahmudova, X.Q.Qurbanova

Asetoksitetratsiklododesenə (met)akril tutşularının $BF_3 \cdot OEt_2$ katalizatorunun iştirakı ilə birləşdirilməsi reaksiyası öyrənilmiş, nəticədə 83.3-87.5% çıxımla asetoksitetratsiklododesil(met)akrilatlar sintez olunmuş və onların fiziki-kimyəvi xassələri öyrənilmişdir.

Açar sözlər: ditsiklopentadien, vinilasetat, 8-asetoksitetratsiklododesil-3-(met)akrilatlar, $BF_3 \cdot OEt_2$, akril tutşuları.

SYNTHESIS OF NEW MONOMERS - 8-ACETOXYTETRACYCLODODESIL-3-(METH)ACRYLATES

M.K.Mamedov, E.K.Mahmudova, Kh.Q.Kurbanova

Reaction of methacrylic acids' addition to acetoxytetracyclododesene in the presence of $BF_3 \cdot OEt_2$ has been studied; as a result, new monomers – acetoxytetracyclododecil (metn) acrylates with yield 83,3-87,5% have been synthesized. Structure, composition, physical-chemical properties of these monomers determined.

Keywords: dicyclopentadien, vinylacetat, 8-acetoxytetracyclododeci-3-en, $BF_3 \cdot OEt_2$, acrylate acids.

Поступила в редакцию 16.08.2013.