

УДК 547.291/293+547.599

ПОЛУЧЕНИЕ АКРИЛОВЫХ ДИЭФИРОВ НА ОСНОВЕ МОНОЗАМЕЩЕННЫХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ БИЦИКЛИЧЕСКИХ ЭФИРОВ**М.К.Мамедов, В.С.Кадырлы***Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г.Мамедалиева**Национальной АН Азербайджана**AZ 1025, Баку, пр. Ходжалы, 30; e-mail: qedirlivusale@mail.ru*

Изучены реакции синтеза непредельных монозамещенных бициклических эфиров в присутствии катализатора нано- $\text{TiO}_2(20\text{nm})$., а также термическое присоединение акриловых кислот к полученным бициклическим эфирам, в результате синтезированы новые бициклические реакционноспособные акриловые мономеры для синтеза практически ценных полимерных продуктов. Установлена зависимость выхода от различных факторов, найдены оптимальные условия реакций и максимальный выход акриловых мономеров. Структура синтезированных акрилатов доказана ИК-, ЯМР ^1H , ^{13}C спектральными анализами.

Ключевые слова: акриловые кислоты, диэфиры, реакционноспособный мономер

Известно, что на основе циклоалкил-акрилатов получают лакокрасочные материалы, типографические краски, оптические линзы, не пропускающие УФ и лазерные лучи, жидкокристаллические дисплеи для современных телевизоров и компьютерных мониторов [1-3]. Акрилаты используются также как мономеры для получения гибридных полимеров с высокой термической и химической стабильностью, что позволяет их применять для приготовления стоматологических материалов [4]. Среди различных классов термостойких полимеров видное место занимают бициклические полиакрилаты благодаря сочетанию хороших термических, электрических и физико-механических свойств.

Ранее было показано, что введение в молекулы функциональных групп алициклических фрагментов приводит к улучшению ряда эксплуатационных характеристик таких полимеров, так нами изучен синтез норборнил- и дигидродициклопентадиенилакрилатов и показано, что они являются реакционноспособными мономерами для получения высокомолекулярных соединений [5-8]. Учитывая актуальность проблемы, нами разработан в отличие от существующих способов, эффективный

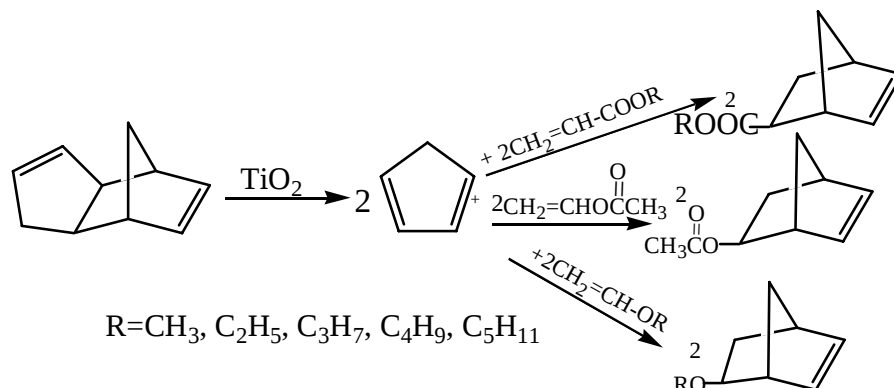
способ получения новых реакционно-способных мономеров – функциональных бициклических акрилатов – присоединением кислот к производным бицикло[2.2.1]гептеновым соединениям (таких как: 5-ацетокси-, 5-ацетоксиметил-, 5-алкокси-, 5-карбалкокси-, 5-метил-5-карбалкоксибициклогепт-2-енам).

Результаты исследований показали, что для синтеза бициклических акриловых диэфиров самым эффективным и экологически, и экономически рентабельным способом оказалось термическое присоединение акриловых кислот (АК) к функционально замещенным норборненам. Установлена зависимость выхода и закономерность реакции образования акриловых диэфиров от заместителей функциональных групп норборнена, а также исходных (мет)акриловых кислот.

На первом этапе исследований для получения монозамещенных бициклогептеновых эфиров (МБЭ) изучены реакции [4+2] циклоприсоединения циклопентадиена (ЦПД) с разными диенофиловыми соединениями: с винилацетатом (ВА), с винилалкиловыми (ВАЭ), с алкил-акриловыми эфирами (ААЭ) в присутствии нано- TiO_2 (20 нм). В качестве исходного диена применен промышленный продукт -

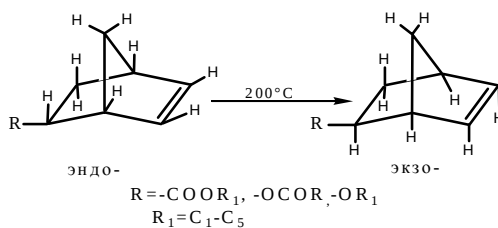
80%-ый раствор дициклопентадиена в бензиновой фракции (нефрас). Установлено, что применение в системе катализатора нано- TiO_2 приводит к тому, что ДЦПД при относительно низкой темпе-

ратуре распадается на ЦПД, а последний вступает в реакцию с диенофильными соединениями с образованием монозамещенных бициклических эфиров МБЭ с высокими выходами:



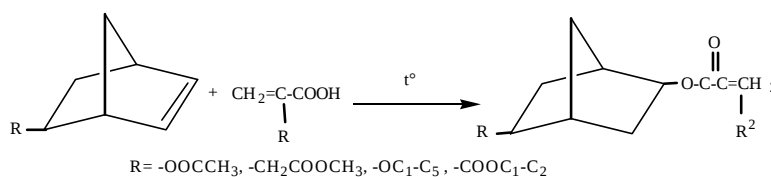
Для получения с максимальными выходами МБЭ изучали влияние различных факторов и определили оптимальные условия реакции: температура 180°C , мольное соотношение исходных компонентов ДЦПД:диенофил 1:3, количество катализатора нано- TiO_2 —1.5% на мас. ДЦПД, продолжительность опытов 4 ч. При этих условиях выход МБЭ составляет 70.6-98%. Хроматографический анализ МБЭ показал, что они состоят из 55-60.0% эндо- и 45-40.0% экзо-изомеров. Ранее нами установлено, что эндо-изомер не термоустойчивый и под влиянием

температуры легко изомеризуется в экзо-изомер [9]. Поэтому проведена термическая изомеризация эндо-МБЭ в термостабильный экзо-изомер. Для этого, полученный МБЭ, состоящий из смеси эндо- и экзо-изомеров, загружали в стальную ампулу и нагревали. Реакцию изомеризацию провели при температурном интервале $200\div 220^\circ\text{C}$ в течении $0.5\div 3$ ч. Самым оптимальным режимом оказались температура 200°C и время 2 ч. Результаты показали, что при этих условиях полученный продукт состоит из 96.7% экзо-изомера МБЭ:



На второй стадии исследований для синтеза бициклических акриловых диэфиров изучена реакция термического присоединения акриловой (АК) и метакриловой (МАК) кислот к образовавшимся экзо-МБЭ. Результаты исследований

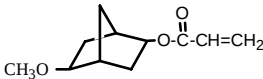
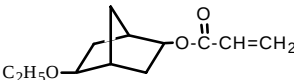
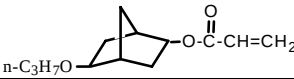
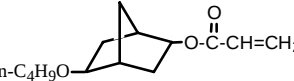
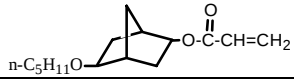
показали, что АК под влиянием температуры стерео- и региоселективно присоединяется к двойной π -связи молекулы к с образованием соответствующих бициклических диэфиров без применения катализаторов - протонных и апротонных кислот.



Для достижения наилучшего результата изучено влияние основных факторов: температуры реакции, соотношения исходных компонентов МБЭ:АК, продолжительности реакции на образование диэфиров, и найдены оптимальные условия реакции: мольн. соот. МБЭ:АК1:2 моль, температура 140°C, продол-

жительность 3ч. Для получения алкоксибициклогептилакрилатов (АОБГА) при вышенайденных оптимальных условиях провели присоединение АК к алкоксибициклогепт-2-ену (АОБГ), выход которого составляет 87.3-77.6%. Полученные результаты показаны в табл. 1.

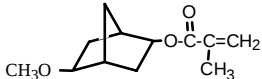
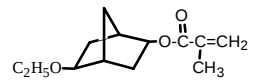
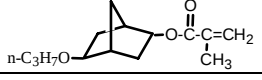
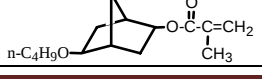
Табл. 1. Выход полученных алкоксибициклогептилакрилатов (температура 140°C, τ -3ч)

Взято в реакцию, г			Получено					
АОБГ		АК	Структура	г	%	Т.кип. °C/3мм Hg.	d_4^{20} г/с м ³	n_D^{20}
МОБГ	12.4	14.4				37-38	1.0405	1.4688
ЕОБГ	13.8	14.4		18.3	87.3	46-48	1.0677	1.4700
ПОБГ	15.2	14.4		19.1	85.7	68-70	1.0826	1.4703
БОБГ	16.6	14.4		19.8	83.4	90-94	1.0907	1.4705
АМОБГ	18.0	14.4		19.6	77.6	108-110	1.0987	1.4715

Определены физико-химические свойства синтезированных АОБГА (табл. 2). При найденных оптимальных условиях изучено также присоединение метакриловой кислоты к АОБГ, результаты также приведены в таб. 2.

При синтезе (мет)акриловых эфиров нами был применен ингибитор гидрохинон в количестве 0.1% мас от взятых акриловых кислот для предотвращения полимеризации последних, а также полученных мономеров.

Табл. 2. Выход полученных алкоксибициклогептилметакрилатов

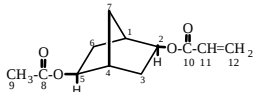
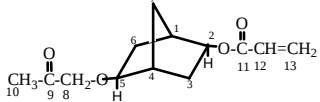
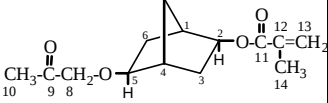
Взято в реакцию,г			Получено				
АОБГ		МАК	Структура	Т _к °C/3мм Hg	d_4^{20} г/см ³	n_D^{20}	Выход, %
МОБГ	12.4	17.2		63-64	1.0901	1.4703	89.2
ЕОБГ	13.8	17.2		77-79	1.0385	1.4710	87.2
ПОБГ	15.2	17.2		95-98	1.0521	1.4743	84.3
БОБГ	16.6	17.2		111-119	1.0711	1.4755	80.0

АМОБГ	18.0	17.2		125-126	1.1012	1.4810	75.6
-------	------	------	---	---------	--------	--------	------

Для получения ацетокси- и ацетоксиметилбициклопептил содержащих акриловых мономеров (АОБГА, АМОБГА) нами изучено термическое присоединение АК и МАК к экзо-5-

ацетокси- (АОБГ) и 5-ацетоксиметилбициклопепт-2-ену (АОМБГ). Результаты приведены в таблице 3. Все опыты были проведены без растворителя.

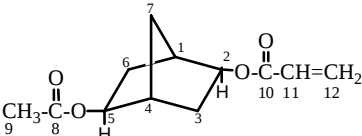
Таблица 3. Условия и выходы полученных диэфиров (АОБГА)

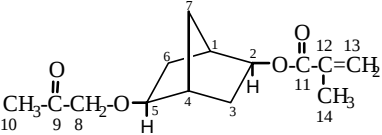
Исходные компоненты, г				Получено					
АОБГ	АОМБГ	АК	МАК	Соединение	г	%	T _к °C/10Hg	d_4^{20}	n_D^{20}
76.0	-	72.0	-		95.1	88.1	125-127	1.1558	1.4744
76.0	-	-	86.0		96.8	81.4	135-137	1.1312	1.4764
-	88.0	72.0	-		102.4	82.6	136-138	1.1238	1.4841
-	88.0	-	86.0		104.7	79.9	144-146	1.1183	1.4855

Хроматографический анализ показал, что синтезированные соединения состоят из двух регио-изомеров: 2,5 и 2,6-замещенных производных. Из-за близкой температуры кипения фракций невозможно разделить их вакуумной разгонкой. Поэтому определяли физико-химические свойства смеси этих изомеров, которые приведены в таблице 4. Состав и чистота

синтезированных смешанных диэфиров бициклопептан-2,5-диола и 5-гидроксиметил бициклопептан-2-ола определяли ГЖХ анализом, их структура доказана ИК, ЯМР ¹H и ¹³C спектральными методами, которые приведены в таблице 7. Степень чистоты синтезированных диэфиров составляет 99.1-99.6%.

Табл. 4. Химические сдвиги ЯМР ¹H и ¹³C синтезированных диэфиров.

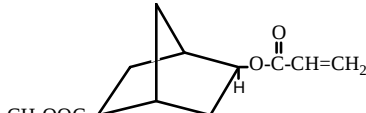
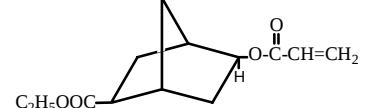
Структура диэфиров	Химический сдвиг, δ, м.д.	
	ЯМР ¹ H	ЯМР ¹³ C
	6.11 д (2H, =CH ₂), 6.32 д (1H, CH=), 5.80-5.92 т (2H, 2CH), 4.21-4.33 д (4H, 2CH ₂), 2.61-2.72 м (2H, 2CH), 2.00 т (2H, CH ₂), 1.95 с (3H, CH ₃)	168.5(C ¹⁰), 137.6(C ¹¹), 130.5(C ⁸), 127.8(C ¹²), 75.4(C ²), 60.6(C ⁵), 45.2(C ³), 42.2(C ⁶), 34.2(C ¹), 33.4(C ⁴), 33.1(C ⁹), 31.0(C ⁷)

	6.30 т (2H, =CH ₂), 5.85-6.15 д (2H, 2CH), 4.22-4.32 т (4H, 2CH ₂), 1.81-1.90 с (6H, 2CH ₃), 3.80-3.88 т (2H, 2CH), 2.65 м (2H, CH ₂), 2.00 д (2H, CH ₂)	170.5(C ¹¹), 134.8(C ⁹), 133.1(C ¹²), 131.0(C ¹³), 77.6(C ²), 66.0(C ⁵), 45.1(C ³), 42.2(C ⁶), 34.1(C ¹), 33.2(C ⁴), 33.4(C ¹⁰), 32.8(C ¹⁴), 29.8(C ⁷)
---	--	--

В ИК-спектре всех соединений проявляются сильные полосы поглощения в области 1730, 1190 см⁻¹, свидетельствующие о наличии в молекуле сложноэфирной группы, и 1380 см⁻¹ – метильной. Полоса 1645 см⁻¹ в сочетании с полосами 815, 990 см⁻¹ отнесены соответственно к валентным и деформационным колебаниям связи С=С в молекуле диэфиров ацетоксибициклогептил- и ацетоксиметилбициклогептилакрилатов.

Для получения карбалкоксибициклогептил(мет)акрилатов (КАБГА) нами изучено термическое присоединение АК и МАКк экзо-5-карбалкоксибициклогепт-2-енам (КАБГ). Физико-химические характеристики полученных диэфиров показаны в таблице 5.

Табл. 5. Физико-химическая характеристика полученных КАБГА

Структура	Т.кип. ⁰ С/2мм Нг	n_D^{20}	d_4^{20}
	87-89	1.4628	1.1128
	102-104	1.4619	1.1590

Синтезированные диэфиры – прозрачные жидкости, с характерным запахом оттенков трав, являются реакционноспособными

мономерами, так как на их основе нами синтезированы практически ценные полимерные материалы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Состав и степень чистоты синтезированных. МБЭ определяли ГЖХ методом анализа на хроматографе ЛХМ-8МД, в качестве неподвижной фазы применяли 10% мас. полиэтиленгликоль-сукцинат на сферохроме. Длина колонки 1.5 м, скорость газа-носителя - гелия 40 мл/мин., температура колонки, детектора и испарителя 100, 120, 200°С соответственно, ток детектора 120 мА. ИК- спектр снимали на спектрофотометре «UR-20». ЯМР ¹H и ¹³C спектры сняты на приборе “Bruker AV-300”, в качестве растворителя применен ацетон d₆. Реакцию синтеза МБЭ из ДЦПД и разных диенофилов соединений в присутствии нано-TiO₂, а также

термическое присоединение акриловых кислот к МБЭ проводили в стальной герметично закрытой ампуле. Искользованные исходные компоненты ДЦПД, винилалкиловые, алкилакриловые эфиры и винилацетат являются промышленными продуктами и реактивами. Применяемые исходные соединения имели следующие физико-химические характеристики: дициклопентадиен (производитель: г. Ангарск., РФ), Т_{кип.} 172°С, d₄²⁰ 0,9760, n_D²⁰ 1,5051. Акриловую и метакриловую кислоту марки «ч» Шосткинского (Украина) завода химреактивов очищали перегонкой в вакууме. Для использования в синтезах отбирали фракцию с темпера-

турой кипения 35-37°C/20-22 мм рт.ст., 45- 47°C/15-16 мм рт.ст.соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Заявка 10322899 Германия. 2003. // РЖХ. 2005. 20Т183П.
2. Мамедов М.К., Азизов А.Г., Набиева Е.К. Синтез полиэко-бицикло[2.2.1]гепт-2-илакрилата. // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2001. 4(7). С. 46-50.
3. Пат. 6548221 (2003). США . // РЖХим. 2004. 2Н209П.
4. Пат. 6576711 (2003). США. // РЖХим. 2003. 24Т254П
5. Мамедов М.К., Пиралиев А.Г., Расулова Р.А. Синтез бицикло[2.2.1]гепт-2-илокси-этилакрилатов и эфиров насыщенных кислот на их основе. // ЖПХ. 2007. Т. 80. № 12. С. 2007-2011.
6. Мамедов М.К., Расулова Р.А., Азизов А.Г. Синтез эфиров акриловой кислоты на основе бициклогептеновых углеводородов под давлением азота.// Азерб. нефтяное хоз-во. 2008. №5. С. 53-58.
7. Мамедов М.К., Расулова Р.А., Махмудова Э.К. Синтез трицикло[5.2.1.0^{2,6}]деп-3-ен-8(9)-илакрилатов. // Азерб. хим. ж. 2007. № 4. С.138-141.
8. 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.

MONOƏVƏZLİ DOYMAMIŞ BİTSİKLİK EFİRLƏR ƏSASINDA AKRİL DİEFİRLƏRİNİN ALINMASI

M.K.Məmmədov, V.S.Qədirli

Nano-TiO₂ (20nm) katalizatorun iştirakilə doymamış monoəvəzli bitsiklik efirlərin alınması reaksiyası öyrənilmiş, habelə onlara termiki üsulla akril turşularının birləşdirilməsi nəticəsində yeni reaksiyaya qabil akril monomerləri sintez olunmuşdur. Məqsədli məhsulun çıxımının müxtəlif faktorlardan asılılığı öyrənilərək reaksiyanın optimal şəraiti və akril monomerlərinin maksimal çıxımı tapılmışdır. Sintez olunmuş akrilatların quruluşu İQ-, NMR ¹H, ¹³C spektral analiz üsulları ilə təsdiq olunmuşdur.

Açar sözlər: akril turşuları, diefirlər, reaksiyayaqabil monomer

PREPARATION OF AKRYLIK DIESTERS BASED ON MONOSUBSTITUTED UNSATURATED BICYCLİK ESTERS

M.K.Mamedov, V.S.Kadirli

Reactions of synthesis of unsaturated mono-substituted bicyclic esters in the presence of catalyst nano-TiO₂ (20nm), as well as a thermal addition of acrylic acids to monosubstituted unsaturated bicyclic esters have been studied. As a result, new bicyclic reaction active acrylic monomers for synthesis of practically valuable polymer products have been synthesized. Dependence of yield upon various factors has been established and optimal reaction conditions and maximum yield of acrylic monomers found. Structure of synthesized acrylic monomers has been established by IR-, NMR ¹H, ¹³C spectral analysis.

Keywords: acrylic acids, diesters, reaction active monomer.

Поступила в редакцию 11.09.2013.