

УДК 547.514.721+547.426.1

СИНТЕЗ ТРИЦИКЛО[5.2.1.0^{2,6}]ДЕЦ-3-ЕН-8(9)-ИЛГЛИЦЕРИДА

М.К.Мамедов, Х.М.Мамедова

Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г.Мамедалиева
 Национальной АН Азербайджана
 AZ 1025, Баку, пр. Ходжалы, 30; e-mail: xeyale-586@rambler.ru

Изучена реакция присоединения глицерина к трицикло[5.2.1.0^{2,6}]дека-3,8-диену в присутствии катализатора $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, в результате которой синтезирован трицикло[5.2.1.0^{2,6}]дец-3-ен-8(9)-илглицерид с выходом 86.5%. Показано, что синтезированный глицерид является вязкой жидкостью и может быть применен в парфюмерии для приготовления смягчающего препарата, а также антисептического средства.

Ключевые слова: глицерин, алкилглицериды, трициклический эфир, реакция присоединения

Известны реакции получения простых моноэфиров присоединением алкандиолов к трицикло[5.2.1.0^{2,6}]дека-3,8-диену (ТЦД) в присутствии различных сульфосодержащих катализаторов: КУ-2, КУ-2,8 и нафталин-1,5-дисульфокислоты (НДСК) [1-3].

В последние годы интенсивные исследования проводятся в области получения алкиловых моно- и диэфиров глицерина, которые содержатся в печени акулы [4-6] и обладают антисептическими, противоанемичными и иммуностимулирующими свойствами [7].

Учитывая практическую полезность и научную новизну, изучена реакция получения трициклического глицерида (ТЦДГл.) присоединением глицерина (Гл.) к ТЦД, последний образуется в качестве

побочного продукта при производстве этилена.

В этой реакции нами была исследована активность различных катализаторов, результаты представлены в табл.1.

Как видно из данных таблицы 1, самым эффективным катализатором реакции получения глицерида является $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Учитывая это, мы изучили влияние условий реакции на выход ТЦДГл. в присутствии катализатора $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$: температуры (в интервале 80-110°C), мольного соотношения ТЦД:Гл.=1:1-2, количества катализатора $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (в интервале 5-30% от массы Гл.) и продолжительности реакции (2-5 часов).

Влияние температуры и мольного соотношения реагирующих веществ ТЦД и Гл. на выход глицерида показаны в табл. 2.

Табл. 1. Выход трицикло[5.2.1.0^{2,6}]дец-3-ен-8(9)-илглицерида (ТЦДГл) в присутствии различных катализаторов. T= 100°C, продолжительность реакции 3 ч.

Взято в реакцию			Выход ТЦДГл, % от теории
Катализатор, % от мас.Гл.	ТЦД, г	Гл. г	
п-ТСК -5.0%	132.0	92.0	35.5
КУ-2 -6%	132.0	92.0	40.6
$\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -1%	132.0	92.0	70.5
КУ-2-8 -5.0%	132.0	92.0	65.0
НДСК -3.0%	132.0	92.0	58.4

Табл. 2. Влияние температуры и мольного соотношения ТЦД и Гл. на выход глициерида. (Количество катализатора - 1% от массы Гл., продолжительность реакции 3 ч.)

Температура, °С	Взято в реакцию, гр.			Выход ТЦДГл, % на мас. ТЦД
	ТЦД	Гл	Мольн. соотн. ТЦД:Гл	
80	132.0	92.0	1:1	45.0
90	132.0	92.0	1:1	59.5
100	132.0	92.0	1:1	70.5
110	132.0	92.0	1:1	66.6
100	132.0	46.0	1:0.5	39.0
100	132.0	92.0	1:1	70.5
100	132.0	138.0	1:1.5	78.4
100	132.0	184.0	1:2	70.9

Из табл. 2 видно, что при повышении температуры реакции от 80°C до 100°C при соотношении ТЦД:Гл=1:1 выход глициерида увеличивается от 45.0 до 70.5%, а дальнейшее повышение до 110°C уменьшает выход целевого продукта до 66.6%.

Учитывая это, оптимальной была выбрана температура реакции 100°C. При этой температуре изучали мольное соотношение реагирующих компонентов ТЦД к Гл. Полученные результаты свидетельствуют о том, что выход глициерида во многом зависит от мольного соотношения исходных реагирующих компонентов ТЦД и Гл. Так, при изменении их соотношения от 1:0.5-1.5 моль соответственно, выход ТЦДГл-а увеличивается от 39.0% до 78.4% от теории на взятый ТЦД, а дальнейшее увеличение количества глицерина приводит к уменьшению ТЦДГл. до 70.9% (табл.2).

При оптимальном соотношении реагирующих компонентов ТЦД : Гл =1:1.5 моль и температуре 100°C изучено влияние количества катализатора и продолжительности реакции на получение трициклического моноэфира глицерина, результаты представлены на рис.1. Результаты исследований, направленных на выявление оптимального количества катализатора $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, изученного в пределах от 0.8% до 2.0% (кривая 1) показало, наилучший результат достигается при концентрации 1.4% масс.

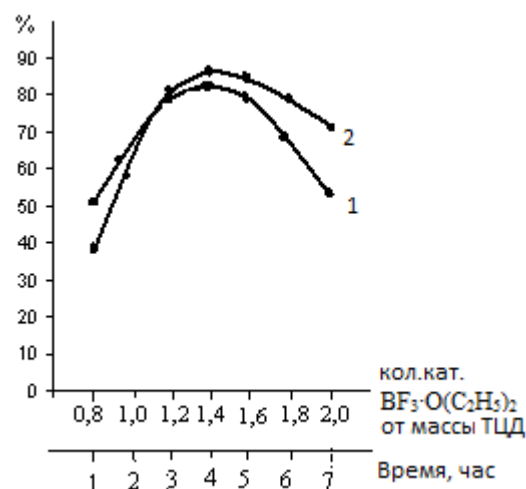


Рис.1. Влияние количества $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (кривая 1) и продолжительности реакции (кривая 2) на выход трициклического глициерида. $T=100^\circ\text{C}$, мольное соотношение ТЦД : Гл =1:1.5.

При этом выход моноэфира Гл увеличивается от 36.6 до 82.0%, а дальнейшее увеличение его количества до 2.0% снижает выход основного желаемого продукта ТЦДГл до 55.0% за счет образования вторичного продукта - олигомера ТЦД-а.

При изучении влияния продолжительности реакции было выявлено, что самым оптимальным временем реакции является 4 часа. При этом выход глициерида достигает максимума - 86.5%. Дальнейшее увеличение продолжительности реакции до 7 часов уменьшает выход ТЦДГл до 72.0%.

Таким образом, найдены следующие оптимальные условия реакции образования ТЦДГл присоединением Гл к ТЦД в присутствии катализатора $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$: мольное соотношение ТЦД:Гл=1:1.5 соответственно, количество катализатора $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 1.4% от массы на взятый ТЦД, температура 100°C, продолжительность 4ч. При этих условиях выход ТЦДГл составляет 86.5% от теоретического, на взятую массу ТЦД.

Определены физико-химические константы синтезированного глицерида, которые показаны ниже.

Т.кип. 165-166°C/2мм.рт.ст; d_4^{20}

1.1429; n_D^{20} 1.5138.

Структура полученного ТЦДГл подтверждена и доказана ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C методами анализа. В ИК спектре проявляются следующие характерные полосы поглощения: С-О-С 1180-1200 cm^{-1} , ОН-первичный и ОН-вторичный - 3350-3400 cm^{-1} , СН- в цикле -3150-3070 cm^{-1} , -СН=СН- 1640 cm^{-1} , CH_2 - 1462 cm^{-1} (рис.2).

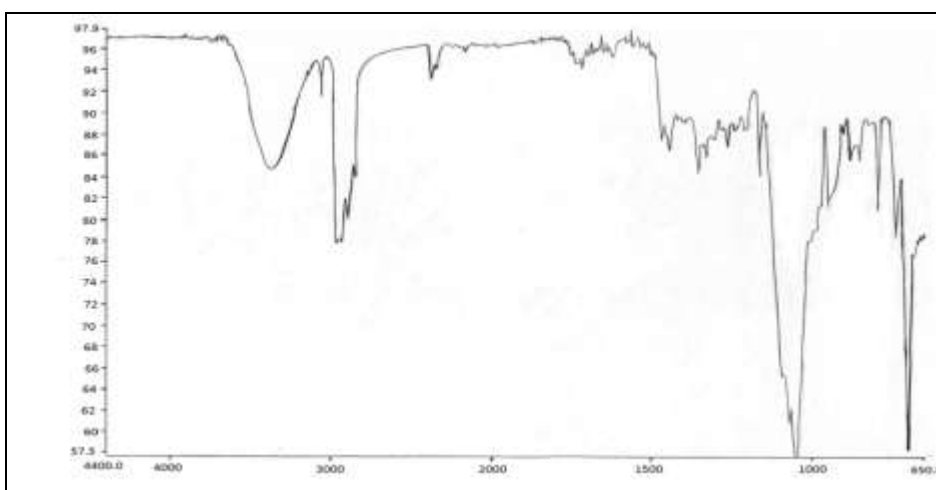


Рис.2. ИК спектр трициклического глицерида.

В ЯМР ^1H спектре проявляется химический сдвиг в области 4.2 м.д для эндо-Н и 5.5м.д. для экзо-Н изомера.

Химический сдвиг в области 3.5-3.8 м.д. соответствует протонам вторичной гидроксильной группы, полученной в молекуле глицерида (рис.3).

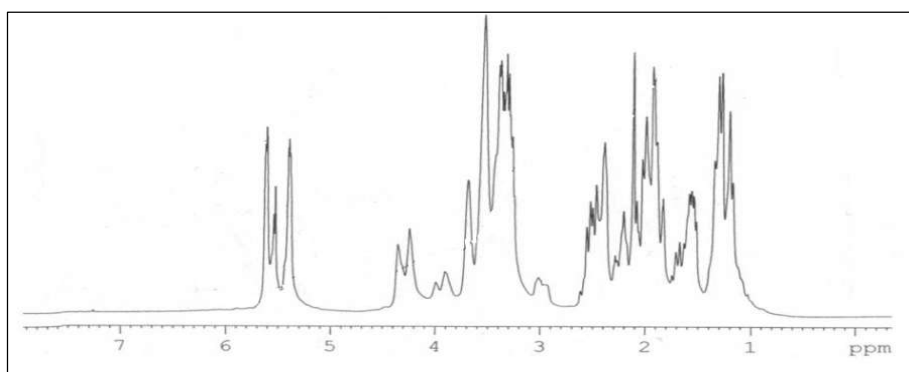


Рис.3. Спектр ЯМР ^1H трициклического глицерида.

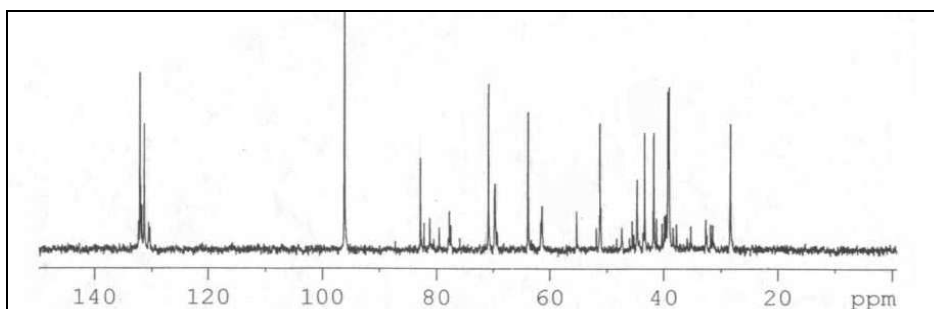


Рис.4. Спектр ЯМР ^{13}C трициклического глицерида.

Синтезированный глицерид является вязкой жидкостью с тонким, характерным запахом, который может быть использован

в парфюмерии для приготовления смягчающей жидкости, а в медицине - как антисептический препарат.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Состав и структура синтезированных глицеридов определена и доказана ГЖХ, ИК и ЯМР ^1H и ^{13}C спектральными методами анализа.

Чистота определена на хроматографе ЛХМ-8МД, температура колонки 180°C , детектора 200°C , испарителя 350°C , ток детектора 120мА, скорость газ-носителя гелия 50мл/мин. Неподвижной фазой служил 10% раствор полиэтилен-сукцината на сферохроме.

Синтезированный глицерид состоял из смеси изомеров: 98.5% экзо-изомера и 2-х региоизомеров: 97.9% трицикло-[5.2.1.0^{2,6}]дец-3-ен-8-илглицерида и 2.1% трицикло-[5.2.1.0^{2,6}]дец-3-ен-9-илглицерида.

ИК спектр был снят на спектрофотометре ИР-20, а спектры ЯМР ^1H и ^{13}C - на приборе «Burker AV-300» на частоте 300 МГц. В области $700\text{--}4000\text{см}^{-1}$ выявлены характерные функциональные группы трициклического глицерида.

Реакции проводили в стационарном режиме, в установке алкилирования, снабженной магнитной мешалкой, термо-

метром и обратным холодильником. После завершения реакции катализат без обработки подвергали вакуумной перегонке и после отделения непрореагировавших исходных компонентов выделяли целевой продукт.

Использованные исходные компоненты трицикло[5.2.1.0^{2,6}]дека-3.8-диен и глицерин имели следующие константы, совпадающие с литературными данными [8]: ТЦД - *Т.пл.* 19.5°C , d_4^{20} 0.9760, n_D^{20} 1.5051. *Тем.кип.* глицерина 290°C с разложением, $140^\circ\text{C}/5\text{мм рт.ст.}$ d_4^{20} 1.2613, n_D^{20} 1.4730. Синтезированные исходные соединения были свежеперегнанными. Степень чистоты ТЦДГл по ГЖХ анализу составляет 99.9%.

Полученный целевой продукт ТЦДГл обладает парализующим действием на некоторых вредителей сельскохозяйственных растений, в том числе на колорадского жука. Его можно также использовать в качестве антисептического препарата.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гасанов А.Г., Нагиев А.В. Синтез 2-(бицикло-[2.2.1]гепт-2-ил)оксиэтиловых эфиров алифатических карбоновых кислот. //ЖОрХ.2005. т.41. вып.12. С.1793-1794.
2. Мамедов М.К., Пиралиев А.Г. Синтез моноэфиров присоединением алифатических диолов к бицикло[2, 2, 1]гепт-2-енам. // ЖОрХ. 2007. Т. 43. N 4. С. 525-528.

3. Мамедов М.К., Пиралиев А.Г., Расулова Р.А. Синтез бицикло[2, 2, 1]гептиловых моноэфиров алифатических диолов. // Журнал прикладной химии. 2009. Т. 82. вып. 3. С. 524-526.
4. Погожева А.В. Применение жира печени акулы в современной медицине. ГУ "НИИ питания РАМН". Москва. 2007. Т. 5. № 3. С. 28-32.
5. Сапа И. Природа против рака. //Журнал «Мистер Блистер». 2008. №1. С.12-14.
6. Погожева А.В., Дербенева С.А., Аныкина Н.В. и др. Клинико-экспериментальное изучение метаболических эффектов жира печени акулы. // Ж. «Вопросы питания». 2007. т. 76. № 6. С.28-32.
7. Новгородцева Т.П., Караман Ю.К., Касьянов С.П., Виткина Т.И. Влияние 1-О-алкилглицериновых эфиров, выделенных из липидов печени командорского кальмара, на показатели липидного обмена и гематологические параметры крови крыс с экспериментальной дислипидемией. // Ж. «Вопросы питания». 2009. Т. 78. №1. С. 74-78.
8. Гороновский Н.Г., Назаренко Ю.Г., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Киев: Наукова Думка. 1974. 991с.

TRİTSİKLO[5.2.1.0^{2,6}]DES-3-EN-8(9)-İLQLİSERİDİN SİNTEZİ

M.K.Məmmədov, X.M.Məmmədova

BF₃·O(C₂H₅)₂ katalizatorun iştirakı ilə qliserinin tritsiklo[5.2.1.0^{2,6}]deka-3.8-dienə birləşdirilməsi reaksiyası öyrənilmiş və nəticədə 86.5% çıxımla tritsiklo[5.2.1.0^{2,6}]des-3-en-8(9)-ilqliserid efiri sintez olunmuşdur. Göstərilmişdir ki, sintez olunan qliserid özlü mayedir və parfümeriyada yumşaldıcı və antiseptik vasitə kimi istifadə oluna bilər.
Açar sözlər: qliserin, alkilqliseridlər, tritsiklik efir, birləşmə reaksiyası.

SYNTHESIS OF TRICYCLO[5.2.1.0^{2,6}]DEC-3-EN-8 (9)-ILGLYCERIDE

M.K.Mamedov, H.M.Mamedova

The reaction of glycerol addition to tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]deca-3.8-diene in the presence of a catalyst BF₃ · O (C₂H₅)₂ has been studied, following which tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-3-en-8(9)-ilglycerid ester with yield 86.5% has been synthesized. It showed that synthetic glyceride is a viscous liquid and may be used in perfumery for the manufacture of emollient preparation, as well as antiseptic remedy.
Keywords: glycerol, alkylglycerides, tricyclik ester, addition reaction.

Поступила в редакцию 09.01.1013.