

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ К ТРИЦИКЛО [5.2.1.0^{2,6}] ДЕКА-3.8-ДИЕНУ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛУЧЕННОГО ЭФИРА

М.К. Мамедов, Р.А. Расулова

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамадалиева НАН Азербайджана, г. Баку

Изучено присоединение метакриловой кислоты к трицикло-[5.2.1.0^{2,6}] дека-3.8-диену в присутствии катализатора КУ-2-8 и в результате синтезирован метакрилат, который является реакционноспособным мономером для получения высокомолекулярных соединений. Синтезированы на его основе также предельные и непредельные трициклические эфиры и спирты, которые могут быть использованы в качестве компонентов синтетических душистых веществ

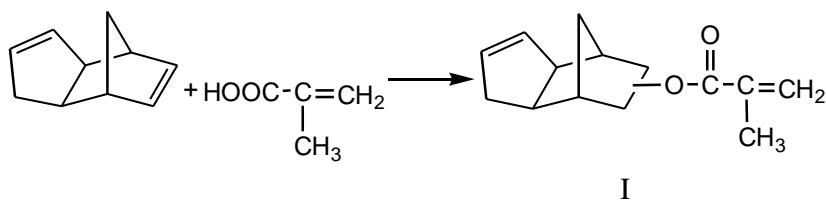
Известно, что сложные эфиры акриловых кислот успешно применяются как реакционноспособные мономеры для получения оргстекла, типографских красок, пластических масс, клейких веществ, лакокрасочных и зубоорудных материалов [1-4].

Они также применяются для получения дисплеев, применяемых в компьютерной технике и ламинатов, используемых в строительстве [5].

В промышленности сложные эфиры акриловых кислот получают, в основном, традиционным методом - этерификацией соответствующих спиртов акриловыми кислотами в присутствии кислотных катализаторов, в основном, серной кислоты [6-8].

В отличие от традиционных способов этерификации, ранее нами изучено присоединение акриловой кислоты к трицикло [5.2.1.0^{2,6}] дека-3.8-диену (ТЦДД) в присутствии катализатора КУ-2-8 и синтезирован трицикло [5.2.1.0^{2,6}] дец-3-ен-8(9)-илакрилат с выходом 85% [9].

С целью разработки эффективного и технологически простого способа получения реакционноспособного мономера нами изучено присоединение метакриловой кислоты (МАК) к ТЦДД. Реакцию проводили в присутствии гетерогенного катализатора - ионообменной смолы КУ-2-8 (Н-форма) и установлено, что он способствует присоединению МАК к π -связи норборненового кольца ТЦДД с образованием смеси регио-изомеров трицикло[5.2.1.0^{2,6}] дец-3-ен-8(9)-илметакрилата (ТЦДМА):



Учитывая то, что полученный эфир и само исходное сырье - МАК легко полимеризуются под влиянием температуры, нами применен в качестве ингибитора гидрохинон и определено его ингибирующее количество на полимеризацию (табл. 1).

Таблица 1. Влияние количества гидрохинона на полимеризацию МАК и ТЦДМА
(температура 120°C, продолжительность 4 ч)

Количество гидрохинона, %	МАК, г	ТЦДМА, г	Выход олигомера, %	
			МАК	ТЦДМА
0.01	50.0	–	25.4	–
0.02	50.0	–	15.0	–
0.03	50.0	–	10.0	–
0.04	50.0	–	9.8	–
0.05	50.0	–	9.7	–
0.06	50.0	–	9.8	–
0.01	–	50.0	–	28.4
0.02	–	50.0	–	20.0
0.03	–	50.0	–	15.1
0.04	–	50.0	–	15.0
0.05	–	50.0	–	14.9
0.06	–	50.0	–	–
Без гидрохинона	50.0	–	80.5	–
Без гидрохинона	–	50.0	–	72.6

Результаты исследований показали, что при использовании гидрохинона в количестве от 0.01% до 0.03 % мас от исходного мономера, выход олигомеров МАК уменьшается от 25.4% до 9.8 %, а дальнейшее увеличение его количества до 0.06 % не приводит к ощутимому уменьшению выхода олигомера. Аналогичная картина наблюдается при изучении влияния количества ингибитора гидрохинона на полимеризацию полученного эфира метакрилата (табл. 1). При этом выявлено, что оптимальное количество гидрохинона составляет также 0.03 % от массы метакрилового эфира.

Изучено влияние различных параметров на реакцию присоединения МАК к ТЦДД в присутствии КУ-2-8 с применением оптимального количества гидрохинона 0.03% мас. Результаты приведены на рис. 1.

Как видно из рис. 1 (кр. 1), с повышением температуры реакции от 80 до 100°C выход сложного эфира ТЦДМА увеличивается от 35.0 до 67.5%, а дальнейшее ее повышение приводит к резкому снижению целевого продукта – эфира до 30%. Учитывая результаты исследований, оптимальной температурой реакции считали 100°C и при этой температуре изучено влияние мольного соотношения реагирующих компонентов на выход ТЦДМА (рис.1, кр. 2). Мольное соотношение ТЦДД:МАК варьировали в пределах 1:1-3.5 соответственно и выявлено, что оптимальным является соотношение 1:2.75 моль, т.к. при таком соотношении выход эфира метакриловой кислоты составляет 73.0% на взятый ТЦДД.

Влияние количества катализатора на образование эфира метакриловой кислоты изучали в пределах 3.0-8.0% на исходное сырье. Самое результативное количество – 5% мас, т.к. при этом выход метакрилового эфира составляет 78%.

Изучено также влияние продолжительности реакции на выход ТЦДМА и установлено, что наибольший выход эфира метакриловой кислоты достигается при продолжительности 5 ч.

Учитывая полученные, результаты, оптимальные условия реакции присоединения МАК к ТЦДД в присутствии катализатора следующие: температура 100°C, соотношение ТЦДД:МАК 1:2.75 моль, количество катализатора КУ-2-8 (Н-форма) – 5% мас на МАК,

продолжительность реакции 5 ч. При найденных оптимальных условиях выход ТЦДМА составляет 81.8 %.

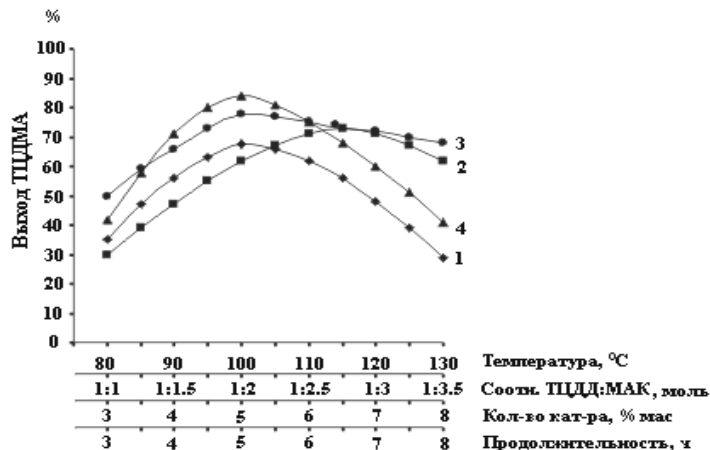
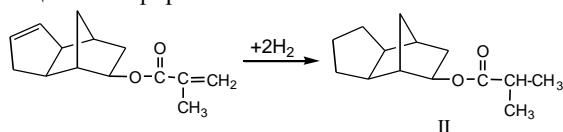


Рис. 1. Влияние температуры (1), мольного соотношения ТЦДД:МАК (2), количества катализатора (3) и продолжительности реакции (4) на выход ТЦДМА

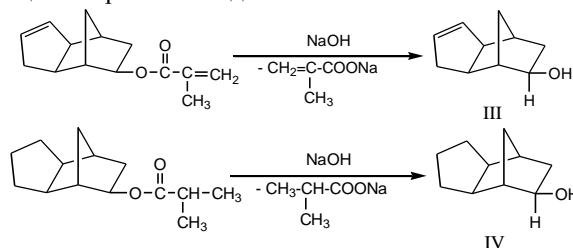
Определен состав ТЦДМА ГЖХ методом анализа и выявлено, что он состоит из двух региоизомеров 93.6% трицикло [5.2.1.0^{2,6}] дец-3-ен-8-илметакрилата и 6.4% трицикло [5.2.1.0^{2,6}] дец-3-ен-9-илметакрилата.

Структура синтезированного сложного эфира ТЦДМА доказана ИК, ЯМР ¹H и ¹³C спектральными методами анализа.

В ИК-спектре проявляются полосы поглощения 810, 890 и 1645 см⁻¹, которые доказывают наличие в молекуле синтезированного сложного эфира С=C связей в циклопентеновом кольце и винилиденовой группе, а полоса 1300-1050 см⁻¹ в сочетании с 1725 см⁻¹ – сложноэфирной (-COO-) группы. В спектре также проявляется интенсивная полоса в области 1380 см⁻¹, которая свидетельствует о наличии в молекуле метильной(-CH₃) группы. На рис. 2 приведены ЯМР ¹H (а) и ¹³C (б) спектры ТЦДМА. Протоны двойной связи и виниловой группы проявляются в области 6.10 и 6.20 м.д., метильной группы – 1.55, метиленовой и метиновой групп – 2.00 и 2.90 м.д. Гидрированием трициклического метакрилового эфира был синтезирован насыщенный эфир изомасляной кислоты по схеме:



Гидролизом синтезированных эфиров в присутствии 20 %-ного раствора NaOH получены соответствующие спирты с выходом 90.5-92.3 %:



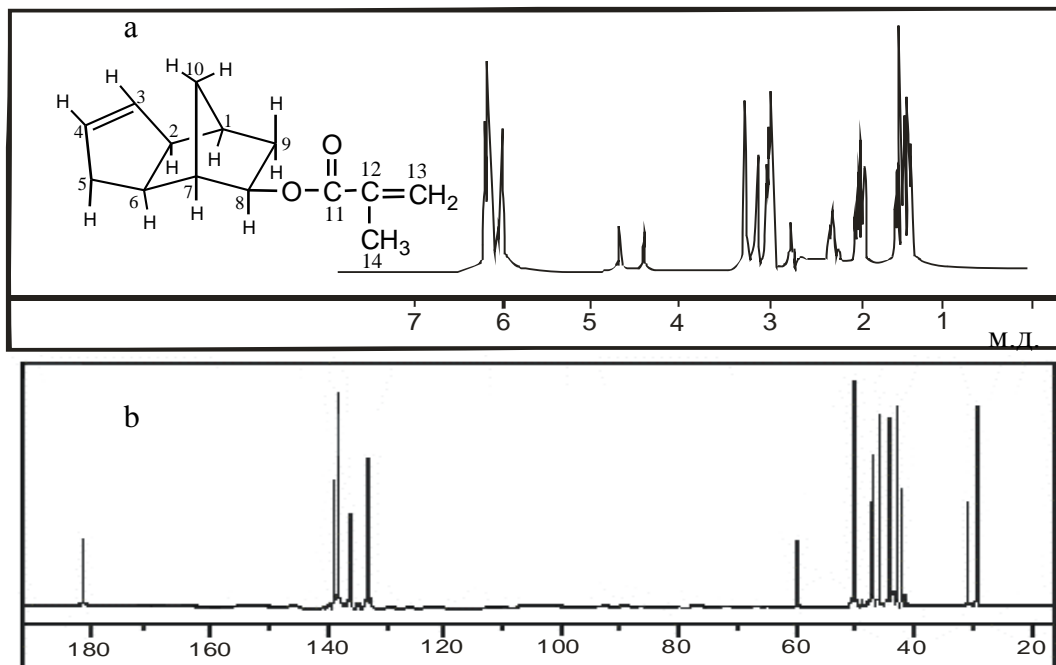


Рис. 2. ЯМР ¹H (а) и ¹³C (б) спектры трицикло[5.2.1.0^{2,6}]дец-3-ен-8(9)-илметакрилата.

Определены физико-химические константы всех синтезированных соединений (табл.2).

Таблица 2. Выход и физико-химические свойства соединений, синтезированных превращением трицикло [5.2.1.0^{2,6}]дец-3-ен-8-илметакрилата

Структура	Выход, %	Т кип. °С/мм рт.ст.	d ₄ ²⁰ , г/см ³	n _D ²⁰
	81.8	156-157/8	1.1288	1.4921
	79.8	154-155/8	1.1005	1.5046
	91.0	121-122/5	1.0612	1.5285
	95.1	124-125/5	1.0349	1.5298

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хроматографический анализ для определения состава и чистоты синтезированных соединений проводили на хроматографе марки ЛХМД-8 МД, неподвижная фаза 10.0% мас полиэтиленгликольсукцината на сорбенте марки ИНВ-600. Длина колонки 1.5 и 2 м, тем-

пература 120-150°C, испарителя 200-300°C, ток детектора 100-120 мА, скорость газоносителя гелия 45 мл/мин.

ИК-спектры сняты на приборе UR-20 в тонком слое, спектры ЯМР ^1H и ^{13}C на приборе Bruker (США) с частотой 300 МГц в растворителе CCl_4 .

Исходные соединения имели следующие физико-химические константы:

1. ТЦДД – т.кип. 170°C с разложением, т.пл. 19.5°C, d_4^{20} 0.9760, n_4^{20} 1.5051 [10].
2. МАК – т.кип. 161°C, d_4^{20} 1.0150, n_4^{20} 1.4314 [11].
3. Катализатор – ионообменная смола катионит марки КУ-2-8 химический реактив, выпускаемый Горьковской конторой химреактивов по ГОСТ 13505-68, в Н-форму его превращали по методике [12].

Опыты проводили на алкилирующей установке. После реакции отделяли катализатор и вакуумной перегонкой отделяли целевой продукт – эфир метакриловой кислоты.

Трицикло[5.2.1.0^{2,6}]дец-3-ен-8(9)-илметакрилат (I). Смесь 66.0 г ТЦДД, 118.25 г МАК, 5.9 г КУ-2-8 и 0.04 г гидрохинона с перемешиванием нагревали при температуре 100°C в течение 5 ч. После фракционирования полученного катализата получено 89.2 г (81.8%) соединения I. Физико-химические константы соединения I приведены в табл. 2.

Трицикло[5.2.1.0^{2,6}]дец-8(9)-иловый эфир изомасляной кислоты (II). Смесь 109 г соединения I, 10.9 г активированного катализатора Ni на кизельгуре и 0.04 г гидрохинона загружали в автоклав емкостью 1 л и подавали из баллона 80 атм. водорода. Реакцию проводили при 120°C в течение 3 ч до прекращения поглощения водорода. После реакции катализат отфильтровали от катализатора и вакуумной перегонкой выделяли 88.6 г (79.8%) соединения II, константы которого даны в табл. 2

Трицикло[5.2.1.0^{2,6}]дец-3-ен-8(9)-ол (III). Смесь 109.0 г соединения I и 150 г этилового спирта нагревали при 70°C и в течение 1 ч, приливали к смеси 100 г 20%-го раствора NaOH, реакционную смесь нагревали еще 1 ч.

Затем полученный катализат промывали дистиллированной водой, экстрагировали серным эфиром, сушили безводным CaCl_2 и выделяли путем перегонки 68.25 г (91.0%) соединения III. Аналогичным методом подвергали гидролизу соединение II и при этом был синтезирован **трицикло[5.2.1.0^{2,6}]декан-8(9)-ол (IV)** с выходом 95.1 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Марек О., Томка М. Акриловые полимеры. М-Л.: Химия.1966.318 с.
2. Yamada B., Azukizama M., Yamazoe H. /Polymer.2000. 41. 15. P. 561.
3. /Chem. News. 2002. 77. N 2021. P. 17.
4. Пат. 6576711. США. 2001.
5. Пат. 6564002. США. 2003.
6. Meng Fanmei, Zhao Shuyan et al. /Fine Chem. Intermediates. 2001.31.N 2.P. 31.
7. Пат. 6552218. США. 2001.
8. Заявка 10154714. Германия. 2001.
9. Мамедов М.К., Джафарова Э.Н., Расулова Р.А./Азерб.хим.журн.2005. № 2. С.116.
10. Онищенко А.С. Диеновый синтез. М.: Изд-во АН СССР. 1963. 650 с.
11. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Киев. Наукова думка.1974. 992 с.
12. Салдадзе К.М., Пашков А.П., Титов В.С. Ионообменные высокомолекулярные соединения. М.: Изд-во: Хим. литература. 1960. 356 с.