

СИНТЕЗ МЕТИЛБИЦИКЛО[2.2.1]ГЕПТИЛОКСИАЛКАНОЛОВ И АКРИЛАТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Мамедов М.К.¹, Мехтиева Г.Н.², Исмаилова Дж.Г.³ ©

¹Д.х.н.; ^{2,3}н.с. Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Маamedaлиева Академии Наук Азербайджана, г. Баку

Аннотация

С целью получения реакционноспособных мономеров изучена реакция присоединения к метилбицикло[2.2.1]гептена алкандиолов в присутствии катализатора $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{Et})_2$. При этом были синтезированы метилбициклогептилоксиалканолаы с выходом 85.6-96.2%. Во второй стадии на основе синтезированных оксиалканолаов проводили их этерификацию с акриловыми и метакриловыми кислотами в присутствии гетерогенного катализатора ионообменной смолы КУ-2-8 Н-формы и в результате синтезировали соответствующие бициклические диэферы (мет)акрилаты с выходом 90.0-98.5%. Синтезированные диэферы-(мет)акрилаты являются прозрачными и реакционноспособными новыми мономерами для получения практически ценных олигомеров и полимеров, которые используют для стеклообразных покрытий и оптических линз.

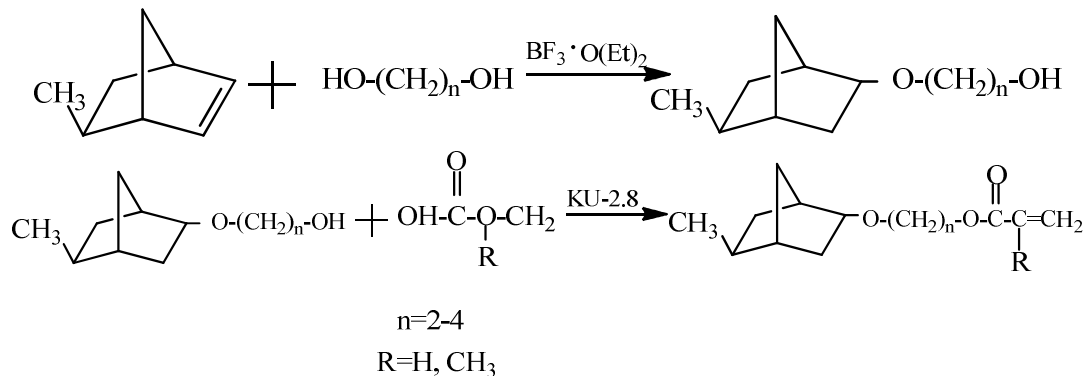
Ключевые слова: алкандиолаы, оксиалканолаы, бициклогептил-оксиалканолаы, оксиэферы, (мет)акрилаты.

Keywords: alkandiolis, oksialkanolis, bitsiklogeptiloksialkanolis, oxyesters, methacrylates.

Акрилаты являются реакционноспособными мономерами и на их основе получают ценные продукты в промышленности, такие как органическое стекло, зубные протезы, лаки, краски, а также оптические линзы [1-3]. Нами проведены в этой области обширные исследования и синтезированы ряд моно-, би-, три-, тетрациклические и их функционально-замещенные производные акрилаты [4-7].

В предыдущей работе нами было изучено получение акрилатов присоединением алифатических гликолей к бицикло[2.2.1]гептену и дальнейший процесс этерификации полученных оксиэфиров с акриловой кислотой [8]. При этом синтезированы новые соединения гетеродиэферы - акрилаты, которые являются реакционноспособными мономерами.

В настоящей работе изучено присоединение алифатических гликолей к 5-метилбицикло[2.2.1]гепт-2-ену (МБЦГ) в присутствии катализатора $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{Et})_2$ и дальнейший процесс этерификации полученных оксиэфиров с (мет)акриловыми кислотами (МАК) в присутствии гетерогенного катализатора ионообменной кислоты КУ-2-8 Н-формы:



Изучено влияние различных факторов: температура, мольное соотношение реагирующих компонентов МБЦГ и этиленгликоля (ЭГ), количество катализатора $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{Et})_2$ и продолжительность выхода целевого продукта 5-метил-бицикло[2.2.1]гептил-2-оксиэтанола (МБЦГОЭТОЛ).

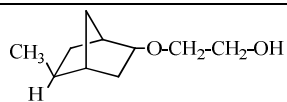
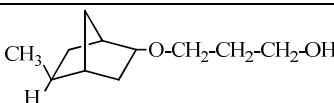
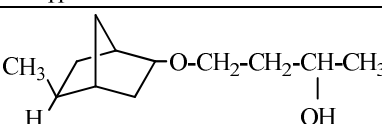
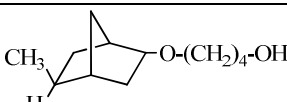
Результаты полученных данных показали, что оптимальные условия реакции совпадают с оптимальными условиями реакции присоединения этиленгликоля к бицикло[2.2.1]гептену [8] и являются нижеследующими: МБЦГ:ЭГ=1:1.2 моль, количество катализатора $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{Et})_2$ 1.0мас.% на ЭГ, продолжительность реакции 4 часа. В этих условиях выход МБЦГОЭТОЛ составляет 96.2% на мас. МБЦГ.

Затем в указанных условиях также проводили присоединение пропан-1,3-диола (ПД), бутан-1,3-диола (БД 1-3) и бутан-1,4-диола (БД 1-4) к МБЦГ и синтезированы соответствующие оксиалканола: 5-метилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил-1-оксипропан-3-ол (МБЦГОПОЛ) 93.3%, 5-метилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил-4-оксибутан-1-ол (МБЦГОБОЛ 1-3) 85.6% и 5-метилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил-1-оксибутан-3-ол (МБЦГОБОЛ 1-4) 88.1%.

Физико-химические данные синтезированных метилбициклических алканолов определены и их результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1

Физико-химические константы синтезированных МБЦГОАОЛ –ов

Структура	Т.кип. °C/5 мм.рт.ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	Выход, %
	95-96	1.0050	1.4736	96.2
	107-108	1.0022	1.4755	93.3
	109-110	0.9962	1.4791	85.6
	120-121	0.9978	1.4769	88.1

Как видно из полученных данных табл.1 выход МБЦГОАОЛ-ов во многом зависит от структуры насыщенных алкандиолов. Так как, с увеличением цепочки от этан-1,2-диола до бутан-1,4-диола выход алканолов уменьшается от 96.2% до 88.1%. Наличие в молекуле вторичной гидроксильной группы также отрицательно влияет на выход оксиалканола и уменьшает выход МБЦГОАОЛа.

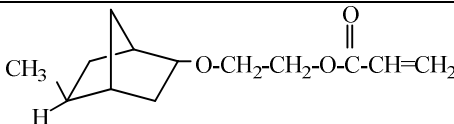
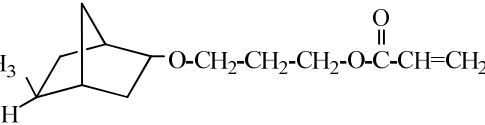
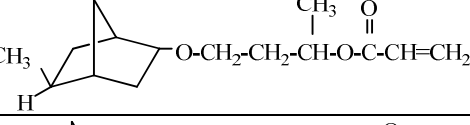
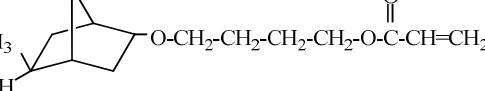
Во второй стадии для получения новых бициклических мономеров нами были проведены реакции этерификации МБЦГОАОЛа с акриловой кислотой (АК) в присутствии гетерогенного катализатора ионообменной кислоты КУ-2-8 Н-формы в растворителе бензоле. В реакцию взяли МБЦГОАОЛ и АК в соотношении 1:1 моль, температура 80-85°С. Реакцию проводили до конца выделения воды (4 часа).

При этом получили соответствующие акрилаты, выходы и физико-химические константы которых показаны в таблице 2.

Таблица 2

Выходы и физико-химические константы синтезированных акрилатов

Структура	Т.кип. °C/ 1	d_4^{20}	n_D^{20}	Выход, %
-----------	-----------------	------------	------------	-------------

	мм.рт.ст.			
	95-96	1.0201	1.4756	93.2
	104-105	1.0101	1.4775	95.4
	115-115	1.0233	1.4795	97.1
	122-123	1.0122	1.4812	98.5

Как видно из полученных данных при этерификации МБЦГОАОЛ-ов с АК с увеличением мол. массы исходных бициклогептилоксиалканолов выход акрилатов увеличивается от 93.2% до 98.5%.

Изучена также этерификация синтезированных метилбицикло[2.2.1]гептилоксиалканолов с МАК в присутствии активированного гетерогенного катализатора КУ-2-8 Н-формы в растворителе бензоле. Опыты проводили в условиях реакции получения акрилата. При проведении реакции применяли ингибитор гидрохинон в количестве 0.1% на масс. метакрилата.

В результате исследований синтезированы мономеры метакрилатов с выходом 90.6%-95.0% от теории, которые показаны в таблице 3.

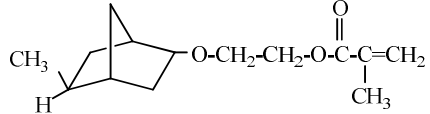
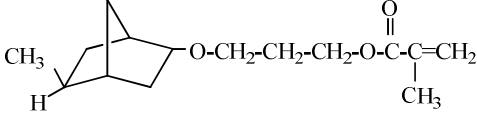
Синтезированные метилбициклогептилоксиалкил(мет)акрилаты жидкие, прозрачные продукты, обладающие характерным запахом, легко полимеризуются в присутствии инициаторов с образованием стеклообразных продуктов.

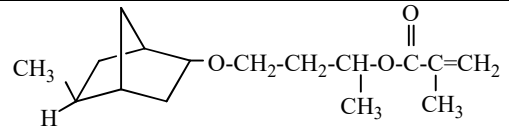
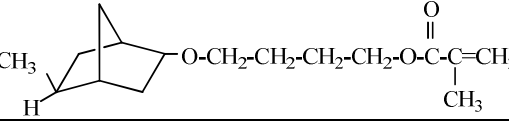
Структура синтезированных метилбициклооксиалканолов и на их основе полученных (мет)акрилатов, доказана ИК-, ЯМР ¹Н и ¹³С спектральными методами анализов.

В ИК- спектре для 5-метилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил-этанола имеются характеристические полосы поглощения в области 9300 см⁻¹, относящиеся к ОН-группе, 1160см⁻¹ для простого бициклического эфира С-О-С, 1380 см⁻¹ для метильной группы -СН₃, 700-710 см⁻¹ для -СН₂-, 2500-3000 см⁻¹ для группы -СН-СН₂- в молекуле синтезированного МБЦГОЭТОЛа.

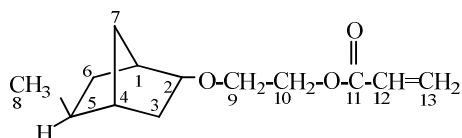
Таблица 3

Физико-химические константы 5-метилбицикло[2.2.1]-гепт-2-ил-оксиалкилметакрилатов

Структура	Т.кип. °С/ 2 мм. рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	Выход, %
	115-116	1.0015	1.4821	92.0
	129-130	1.0021	1.4935	93.5

	136-138	0.9892	1.4981	90.0
	141-142	0.9929	1.5046	95.0

ЯМР ^1H и ^{13}C химические сдвиги метилбициклогептилоксиэтилакрилата показаны ниже:



ЯМР ^1H хим. сдвиги, δ , м.д.:

H^{12} – с (6.96), H^{13} – д (6.12), H^2 – д (4.16), H^5 – т (4.16), H^1 – д (2.60), H^4 – д (2.41), H^9 – м. (2.16), H^{10} – д (3.11), H^3 – с (1.9), H^6 – д (1.42), H^7 – д (1.34), H^8 – с (1.21).

ЯМР ^{13}C хим. сдвиги, δ , м.д.:

C^{11} – (182), C^{12} – (138), C^{13} – (135), C^{10} – (65), C^9 – (63), C^2 – (60), C^5 – (52), C^3 – (33), $\text{C}^{1,4}$ – (31-33), $\text{C}^{6,7}$ – (29-30), C^8 – (22).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Состав и степень чистоты 5-метилбициклогептил-2-оксиалкилакрилата и 5-метилбициклогептил-2-оксиалкилметакрилата и на их основе полученные соединения 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^{-1} .

ИК- спектры регистрировали на спектрометре Bruker (Германия), спектры ЯМР на приборе «Bruker» с частотой 300 мГц, растворитель – ацетон – d_6 .

Реакции присоединения алкандиолов к 5-метилбициклогепт-2-ену в присутствии катализатора $\text{VF}_3 \cdot \text{O}(\text{Et})_2$ проводили на установке снабженной механической мешалкой, обратным холодильником и термометром.

Получение (мет)акрилатов процессом этерификации проводили в присутствии гетерогенного катализатора КУ-2-8 Н-формы на установке Дина-Старка.

После завершения рассчитанного количества воды опыт остановили, и катализатор отделяли фильтрацией. Катализат подвергли вакуумному фракционированию и выделяли целевые продукты.

Исходные соединения имели следующие физико-химические свойства, которые совпали с литературными данными [9,10].

Этан-1,2-диол: т.кип. $100^\circ\text{C}/16 \text{ мм.рт.ст.}$, d_4^{20} 1.088, n_D^{20} 1.4316

Пропан-1,3-диол: т.кип. $187,4^\circ\text{C}/16 \text{ мм.рт.ст.}$, d_4^{20} 1.0363, n_D^{20} 1.4389

Бутан-1,3-диол: т.кип. $204^\circ\text{C}/16 \text{ мм.рт.ст.}$, d_4^{20} 1.0053, n_D^{20} 1.4401

Бутан-1,4-диол: т.кип. $120-122^\circ\text{C}/10 \text{ мм.рт.ст.}$, d_4^{20} 1.014, n_D^{20} 1.446

Акриловая кислота - т.кип. 141°C , d_4^{20} 1.062, n_D^{20} 1,4224

Метакриловая кислота - т.кип. $160-160,5^\circ\text{C}$, d_4^{20} 1.018, n_D^{20} 1.4315

$\text{VF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ - т.кип. $46^\circ\text{C}/10 \text{ мм.рт.ст.}$, d_4^{20} 1.1540

Основной исходный компонент 5-метилбицикло[2.2.1]гепт-2-ен, был получен процессом непрерывной конденсации дициклопентадиена с пропиленом [11] и имел следующие физико-химические константы: Т.кип. 116°C, d_4^{20} 0.8648, n_D^{20} 1.4614.

Литература

1. Плате Н.А., Сливинский Е.В. - Основы химии и технологии мономеров // М.: Наука. – МАИК Наука/Интерпериодика. - 2002. - 715с.
2. Кнунянц И.Л. и др. (Ред-кол) - Советская энциклопедия. // М. - 1988. - Т.1. - 623 с.
3. Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я., Сивергин Ю.М. - Акриловые олигомеры и материалы на их основе // М., Химия. - 1983.
4. Мамедов М.К., Расулова Р.А. - Синтез би- и трициклических акрилатов в присутствии эфирата трехфтористого бора // Журнал органической химии. - 2010. - Т. 46. - вып. 5. - С. 640-642.
5. Мамедов М.К., Кадырлы В.С. - Синтез уксусно (мет)акриловых диэфиров норборнан-2, 5-диола и 2-гидроксинорборн-5-илметанол // Журнал прикладной химии. - 2010. -Т. 83. - вып. 11. - С. 1846-1849.
6. Мамедов М.К., Кадырлы В.С., Исмаилова Д.Г. - Синтез 5-метил-5-октил-оксикарбонилнорборн-2-ил(мет)акрилатов // Журнал прикладной химии. - 2013. - Т. 86. - вып. 3. - С. 441-445. - Библиогр. - с. 445.
7. Мамедов М.К., Расулова Р.А., Велиева С.А. - Синтез акрилатов на основе тетра-циклододецена и его метилпроизводного // Журнал прикладной химии. - 2012. - Т. 85 - вып. 2. - С. 341-344
8. Мамедов М.К., Мехтиева Г.Н., Гурбанова Х.Г. - Синтез бицикло[2.2.1]-гептил-оксиалканолов и на их основе акрилатов // Журнал прикладной химии. - 2014. - Т. 87 - вып. 10. - С. 1445-1448.
9. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. - Краткий справочник по химии. // Киев: Науково Думка, 1974, 991с.
Fluka. Chemika-Biochemika. 1993/1994. 1526 p.
10. Мамедов М.К., Сулейманова Э.Т.-Непрерывный процесс получения 5-метил-норборнена-2 // Нефтехимия. - 1991. - Т.31. - №3. - С.350-354